

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年12月22日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第365064号

出 願 人

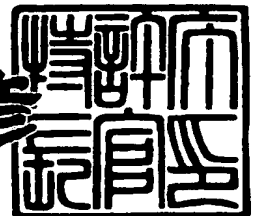
Applicant(s):

ソニー株式会社

2000年 4月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3025262

【書類名】 特許願

【整理番号】 9900832704

【提出日】 平成11年12月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 2/14

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 柴本 悟郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

【氏名】 明石 寛之

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100067736

【弁理士】

【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第146653号

【出願日】 平成11年 5月26日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解質電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、

上記正極と対向して配された負極と、

上記正極と上記負極との間に配されたセパレータと、

上記正極と上記セパレータとの間及び上記セパレータと上記負極との間に介在された固体電解質とを備えた固体電解質電池であって、

上記セパレータはポリオレフィン製多孔質膜からなり、当該ポリオレフィン製多孔質膜は、厚さが $5\ \mu\text{m}$ 以上、 $15\ \mu\text{m}$ 以下の範囲であり、且つ、空孔率が 25% 以上、60% 以下の範囲であるとともに、

100°C 以上、 160°C 以下の範囲の電池温度において、電池内部インピーダンスが、室温時よりも大きくなること

を特徴とする固体電解質電池。

【請求項 2】 上記ポリオレフィン製多孔質膜が、ポリエチレンを含有すること

を特徴とする請求項 1 記載の固体電解質電池。

【請求項 3】 上記固体電解質が、膨潤溶媒を含有したゲル電解質であることを特徴とする請求項 1 記載の固体電解質電池。

【請求項 4】 正極と、

上記正極と対向して配された負極と、

上記正極と上記負極との間に配されたセパレータと、

上記正極と上記セパレータとの間及び上記セパレータと上記負極との間に介在された固体電解質とを備えた固体電解質電池であって、

上記セパレータはポリオレフィン製多孔質膜からなり、当該ポリオレフィン製多孔質膜は、厚さが $5\ \mu\text{m}$ 以上、 $15\ \mu\text{m}$ 以下の範囲であり、且つ、空孔率が 25% 以上、60% 以下の範囲であるとともに、破断強度が $1650\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 未満であり、破断伸度が 135% 以上であること

を特徴とする固体電解質電池。

【請求項 5】 上記ポリオレフィン製多孔質膜が、ポリエチレンを含有すること

を特徴とする請求項 4 記載の固体電解質電池。

【請求項 6】 上記固体電解質が、膨潤溶媒を含有したゲル電解質であることを特徴とする請求項 4 記載の固体電解質電池。

【請求項 7】 正極と、

上記正極と対向して配された負極と、

上記正極と上記負極との間に配されたセパレータと、

上記正極と上記セパレータとの間及び上記セパレータと上記負極との間に介在された固体電解質とを備え、

上記セパレータは、ポリエチレンとポリプロピレンとの複合体からなり、厚さが $5\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下の範囲であるとともに、

シャットダウン温度がポリエチレンからなるセパレータと略同等であり、且つ、メルトダウン温度が、ポリエチレンからなるセパレータのメルトダウン温度よりも 10°C 以上、 30°C 以下の範囲で高いこと

を特徴とする固体電解質電池。

【請求項 8】 上記固体電解質が、膨潤溶媒を含有したゲル電解質であることを特徴とする請求項 7 記載の固体電解質電池。

【請求項 9】 正極と、

上記正極と対向して配された負極と、

上記正極と上記負極との間に配されたセパレータと、

上記正極と上記セパレータとの間及び上記セパレータと上記負極との間に介在された固体電解質とを備え、

上記セパレータは、ポリエチレンからなる第 1 のセパレータと、ポリプロピレンからなる第 2 のセパレータとが張り合わされてなり、厚さが $5\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下の範囲であるとともに、

シャットダウン温度が、ポリエチレンからなるセパレータと略同等であり、且つ、メルトダウン温度が、ポリプロピレンからなるセパレータと略同等であること

を特徴とする固体電解質電池。

【請求項 1 0】 上記固体電解質が、膨潤溶媒を含有したゲル電解質であること

を特徴とする請求項 9 記載の固体電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解質を用いた固体電解質電池に関する。さらに詳しくは、特定の機械的強度及び熱的特性を有するセパレータを用いることで、エネルギー密度及び安全性を大幅に改善した固体電解質電池に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

携帯電話やビデオカメラ、ノート型パーソナルコンピュータ等、携帯型電子機器の電源として、電池の重要性が高まってきている。電子機器の小型軽量化を図るために、大容量を有することは勿論、軽く、省スペースの電池が求められている。このような観点から、携帯型電子機器の電源としては、エネルギー密度及び出力密度の大きいリチウム電池が適している。炭素材料を負極に使用したリチウム電池は、放電平均電圧が 3. 7 V 以上であり、その充放電時のサイクル劣化も比較的小さいことから、高エネルギー密度を実現しやすい利点を有する。

【0 0 0 3】

リチウム電池の中でも、柔軟性を有し形状の自由度が高い電池、あるいは薄型大面積のシート型電池、薄型小面積のカード型電池等、種々の形状の電池が望まれているが、金属製の外装缶の内部に、正極と負極とからなる電池素子と電解液とを封じ込める従来の手法では、上述したような種々の形状の電池を作ることは難しい。また、電解液を用いることで、工程が煩雑になったり、液漏れ対策の必要がでてくる。

【0 0 0 4】

上述したような問題を解決するために、導電性の有機高分子や無機セラミックスを用いた固体電解質や、マトリクスポリマ中に電解液を含浸させたゲル状の固

体電解質（以下、ゲル電解質と称する。）を用いる電池が検討されている。これらの固体電解質を用いた固体電解質電池や、ゲル電解質を用いたゲル電解質電池では、電解質が固定化されているため、電極と電解質との間での接触を保持することができる。そのため、これらの電池では、金属外装缶により電解液を封じ込めたり電池素子に圧力をかける必要がなく、フィルム状の外装材を使用して電池を薄く作ることができ、従来の電池よりも高いエネルギー密度を提供することが可能である。

【 0 0 0 5 】

一般に、固体電解質電池は、「高性能二次電池における材料技術とその評価応用展開（技術情報協会 1998）」等にも記載されているように、固体電解質自身が適当な機械的強度を有するため、従来の電解液を利用した電池とは異なる電池構造を選択することが可能である。その一例として、正極と負極との間にセパレータを配しなくとも電池製造が可能であることが報告されており、これが固体電解質の利点として認識されている。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これまでに報告されている固体電解質は、突き刺し強度等を含む機械的強度が、ポリオレフィン製微孔性膜等よりなる従来のセパレータよりも相対的に低い。そのため、従来の固体電解質電池においては、エネルギー密度を向上させるために固体電解質層の厚みを例えば $40\ \mu\text{m}$ 以下と薄くすると、多くの場合、電池組み立て後に内部短絡が発生してしまうという問題が指摘されている。このように、固体電解質層の厚みを薄くして固体電解質電池の高エネルギー密度化を図ることは困難であった。

【 0 0 0 7 】

他方、電池の信頼性を評価する指標となっている耐熱性項目についても、従来の固体電解質電池は相対的に低いことが指摘されている。市販されている電池の一部においては、いわゆるシャットダウン効果を使用することで、耐熱性を確保する工夫がなされている。一方、固体電解質電池では、上記シャットダウン効果を有する固体電解質材料は見いだされていない。

【 0 0 0 8 】

さらに、電池の信頼性及び安全性については、一般的な傾向として、電池のエネルギー密度が増加するにつれて、信頼性や安全性の確保が難しくなることから、固体電解質電池の高エネルギー密度化を図る上で、その安全性を確保する技術も同時に電池設計へ盛り込む必要がある。

【 0 0 0 9 】

薄型電池構築の際に、セパレータとしてのポリオレフィン系のセパレータ、特にポリエチレンセパレータを用いている。

【 0 0 1 0 】

通常の状態では、電池温度がメルトダウンし、正負極間が短絡しても熱暴走は起こらない。しかし、異常な環境下での使用、例えば充電電圧が日常的に使われている電圧よりも高くなっているような場合に、電池温度が上昇した際には、危険な状況が起こりうる。上記のような状況に陥った際にセパレータとしてポリエチレンを用いていると、ポリエチレンのメルトダウン温度はポリプロピレンよりも低く、セパレータのメルトダウンすなわちセパレータの破膜が起こりやすくなるため、正負極間でのショートが起こり、発熱するおそれがある。

【 0 0 1 1 】

本発明は、上述したような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、エネルギー密度及び安全性を大幅に改善した固体電解質電池を提供することを目的とする。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

本発明の固体電解質電池は、正極と、上記正極と対向して配された負極と、上記正極と上記負極との間に配されたセパレータと、上記正極と上記セパレータとの間及び上記セパレータと上記負極との間に介在された固体電解質とを備える。そして、本発明の固体電解質電池は、上記セパレータはポリオレフィン製多孔質膜からなり、当該ポリオレフィン製多孔質膜は、厚さが $5\ \mu\text{m}$ 以上、 $15\ \mu\text{m}$ 以下の範囲であり、且つ、空孔率が 25% 以上、 60% 以下の範囲であるとともに、 100°C 以上、 160°C 以下の範囲の電池温度において、電池内部インピーダ

ンスが、室温時よりも大きくなることを特徴とする。

【0013】

上述したような本発明に係る固体電解質電池では、厚みや空孔率の他、熱的性質を規定したポリオレフィン性多孔質膜をセパレータとして用いることで、電池の高エネルギー密度化と安全性との両立が可能になる。

【0014】

また、本発明の固体電解質電池は、正極と、上記正極と対向して配された負極と、上記正極と上記負極との間に配されたセパレータと、上記正極と上記セパレータとの間及び上記セパレータと上記負極との間に介在された固体電解質とを備える。そして、本発明の固体電解質電池は、上記セパレータはポリオレフィン製多孔質膜からなり、当該ポリオレフィン製多孔質膜は、厚さが $5\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下の範囲であり、且つ、空孔率が25%以上、60%以下の範囲であるとともに、破断強度が $1650\text{kg}/\text{cm}^2$ 未満であり、破断伸度が135%以上であることを特徴とする。

【0015】

上述したような本発明に係る固体電解質電池では、厚みや空孔率の他、機械的特性を規定したポリオレフィン性多孔質膜をセパレータとして用いることで、電池の高エネルギー密度化と安全性との両立が可能になる。

【0016】

また、本発明の固体電解質電池は、正極と、上記正極と対向して配された負極と、上記正極と上記負極との間に配されたセパレータと、上記正極と上記セパレータとの間及び上記セパレータと上記負極との間に介在された固体電解質とを備える。そして、本発明の固体電解質電池は、上記セパレータは、ポリエチレンとポリプロピレンとの複合体からなり、厚さが $5\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下の範囲であるとともに、シャットダウン温度がポリエチレンからなるセパレータと略同等であり、且つ、メルトダウン温度が、ポリエチレンからなるセパレータのメルトダウン温度よりも 10°C 以上、 30°C 以下の範囲で高いことを特徴とする。

【0017】

上述したような本発明に係る固体電解質電池では、ポリエチレンとポリプロピ

レンとの複合体をセパレータとして用いることで、電池の高エネルギー密度化と安全性との両立が可能になる。

【0018】

また、本発明の固体電解質電池は、正極と、上記正極と対向して配された負極と、上記正極と上記負極との間に配されたセパレータと、上記正極と上記セパレータとの間及び上記セパレータと上記負極との間に介在された固体電解質とを備える。そして、本発明の固体電解質電池は、上記セパレータは、ポリエチレンからなる第1のセパレータと、ポリプロピレンからなる第2のセパレータとが張り合わされてなり、厚さが5 μ m以上、15 μ m以下の範囲であるとともに、シャットダウン温度が、ポリエチレンからなるセパレータと略同等であり、且つ、メルトダウン温度が、ポリプロピレンからなるセパレータと略同等であることを特徴とする。

【0019】

上述したような本発明に係る固体電解質電池では、ポリエチレンからなる第1のセパレータと、ポリプロピレンからなる第2のセパレータとが張り合わされてなるセパレータとして用いることで、電池の高エネルギー密度化と安全性との両立が可能になる。

【0020】

【発明の実施の形態】

〈第1の実施の形態〉

以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0021】

本実施の形態に係るゲル電解質電池1の一構成例を図1及び図2に示す。このゲル電解質電池1は、帯状の正極2と、正極2と対向して配された帯状の負極3と、正極2及び負極3上に形成されたゲル電解質層4と、ゲル電解質層4が形成された正極2とゲル電解質層4が形成された負極3との間に配されたセパレータ5とを備える。

【0022】

そして、このゲル電解質電池1は、ゲル電解質層4が形成された正極2とゲル

電解質層 4 が形成された負極 3 とが、セパレータ 5 を介して積層されるとともに長手方向に巻回された、図 3 に示す電極巻回体 6 が、絶縁材料からなる外装フィルム 7 により覆われて密閉されている。そして、正極 2 には正極端子 8 が、負極 3 には負極端子 9 がそれぞれ接続されており、これらの正極端子 8 と負極端子 9 とは、外装フィルム 7 の周縁部である封口部に挟み込まれている。また、正極端子 8 及び負極端子 9 が外装フィルム 7 と接する部分には、樹脂フィルム 10 が配されている。

【0023】

正極 2 は、図 4 に示すように、正極活物質を含有する正極活物質層 2 a が、正極集電体 2 b の両面上に形成されている。この正極集電体 2 b としては、例えばアルミニウム箔等の金属箔が用いられる。

【0024】

正極活物質には、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、スピネルマンガン酸リチウム等のリチウム複合酸化物を用いることができる。これらのリチウム複合酸化物は、一種類を単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

【0025】

さらに、上述したようなりチウム複合酸化物は、平均粒径が $1.5 \mu\text{m}$ 以下のものを用いることが好ましい。平均粒径が $1.5 \mu\text{m}$ 以下のリチウム複合酸化物を正極活物質として用いることで、内部抵抗が低く高出力特性に優れるゲル電解質電池を得ることができる。

【0026】

なお、図 4 では、正極 2 の正極活物質層 2 a 上に、後述するゲル電解質層 4 が形成された状態を示している。

【0027】

また、負極 3 は、図 5 に示すように、負極活物質を含有する負極活物質層 3 a が、負極集電体 3 b の両面上に形成されている。この負極集電体 3 b としては、例えば銅箔等の金属箔が用いられる。

【 0 0 2 8 】

負極活物質にはリチウムをドーブ、脱ドーブできる材料を用いることができる。このようなリチウムをドーブ、脱ドーブできる材料として、リチウム金属及びその合金、又は炭素材料等を用いることができる。炭素材料として具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、アセチレンブラック等のカーボンブラック類、ガラス状炭素、活性炭、炭素繊維、有機高分子焼成体、コーヒー豆焼成体、セルロース焼成体、竹焼成体等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

上述したような材料の中でも、本発明者の鋭意検討の結果、2800℃程度の焼成温度で黒鉛化されたメソカーボンマイクロビーズカーボンを使用することが好ましいことがわかった。上記メソカーボンマイクロビーズカーボンは、電解液に対して高い電気化学的安定性を示すことから、プロピレンカーボネートを含む電解液を使用するようなゲル電解質との組み合わせにおいて特に有効である。

【 0 0 3 0 】

さらに、このメソカーボンマイクロビーズカーボンは、平均粒径が6 μ mから25 μ mの範囲にあることが好ましい。メソカーボンマイクロビーズカーボンの平均粒径が小さいほど電極反応における過電圧を低減させることが可能となり、結果的に電池出力特性を改善することができる。しかし、電極充填密度を向上させるには、平均粒径が大きいほうが有利であることから、平均粒径が6 μ mから25 μ mの範囲にあるメソカーボンマイクロビーズカーボンを用いることが好ましい。

【 0 0 3 1 】

なお、図5では、負極3の負極活物質層3a上に、後述するゲル電解質層4が形成された状態を示している。

【 0 0 3 2 】

ゲル電解質層4は、電解質塩と、マトリクスポリマと、可塑剤としての膨潤溶媒とを含有する。

【0033】

電解質塩は、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 等を単独又は混合して使用することができる。その中でも、イオン伝導性等の観点から、 LiPF_6 を使用することが好ましい。

【0034】

マトリクスポリマは、ポリマ単体もしくはこれを用いたゲル電解質が、室温で 1 mS/cm 以上のイオン伝導度を示すものであれば、特に化学的な構造は限定されない。このマトリクスポリマとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサイド、ポリシロキサン系化合物、ポリフォスファゼン系化合物、ポリプロピレンオキサイド、ポリメチルメタアクリレート、ポリメタクリロニトリル、ポリエーテル系化合物等が挙げられる。又は、上記高分子にその他の高分子を共重合させた材料を用いることも可能である。化学的安定性及びイオン伝導性の観点からは、ポリフッ化ビニリデンとポリヘキサフルオロプロピレンの共重合比が重量比で 8% 未満となる材料を使用するのが好ましい。

【0035】

膨潤溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジエチルエーテル、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルスルフォオキサイド、1, 3-ジオキソラン、メチルスルフォメート、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、スルホラン、2, 4-ジフロロアニソール、ビニレンカーボネート等の非水溶媒を単独又は混合して用いることができる。

【0036】

上述したような溶媒の中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等、比較的広い電位窓を有するものを用いることが好ましい。なお、ここで電位窓とは、当該溶媒が安定に存在できる電位領域のことをいう。

【0037】

また、2, 4-ジフロロアニソール、ビニレンカーボネートは、全溶媒重量に

対して 0.5%～5%の範囲で添加することで、電池特性が向上する場合がある。

【0038】

ここで、このゲル電解質層 4 において、上述したマトリクスポリマと膨潤溶媒との混合比率は、重量比で、マトリクスポリマ：膨潤溶媒＝1：5 以上、1：10 以下の範囲であることが好ましい。膨潤溶媒の量がマトリクスポリマに対して 5 倍量よりも少ないと、ゲル電解質中の電解液成分が欠乏し、ゲル電解質層 4 のイオン伝導性が低下してしまう。また、膨潤溶媒の量がマトリクスポリマに対して 10 倍量よりも多いと、ゲル電解質自身が脆化し、マトリクスポリマの十分な液体保持性能が発揮されない。

【0039】

マトリクスポリマと膨潤溶媒との混合比率を上記の範囲とすることで、マトリクスポリマの液体保持性能を維持しつつ、ゲル電解質層 4 のイオン伝導性を確保することができる。

【0040】

そして、このようなゲル電解質層 4 の厚みは 5 μ m 以上、19 μ m 以下であることが好ましい。ゲル電解質層 4 の厚みが 5 μ m よりも小さいと、円滑に電極反応を進行させるのに必要なゲル量を確保することが困難になる。また、ゲル電解質層 4 の厚みが 19 μ m よりも大きいと正極 2 と負極 3 との間の距離が増加し、電極間距離の増加に伴い、電池エネルギー密度や出力特性が不必要に低下するため好ましくない。従って、ゲル電解質層 4 の厚みを 5 μ m 以上、19 μ m 以下とすることで、電池エネルギー密度や出力特性を低下させることなく、電極反応を円滑に行うことができる。

【0041】

セパレータ 5 は、正極 2 と負極 3 との間に配され、正極 2 と負極 3 との物理的接触による短絡を防止する。

【0042】

そして、本実施の形態に係るセパレータ 5 の厚みは、5 μ m 以上、15 μ m 以下範囲に規定される。セパレータ 5 の厚みが 5 μ m よりも小さいと、電池製造時

におけるセパレータ 5 の取り扱いが難しくなり、ゲル電解質電池 1 の歩留まりが低下してしまう。また、セパレータ 5 の厚みが $15\ \mu\text{m}$ よりも大きいと、ゲル電解質電池 1 の内部抵抗が増加するほか、エネルギー密度の損失が大きくなってしまふという不都合が生じる。従って、セパレータ 5 の厚みを、 $5\ \mu\text{m}$ 以上、 $15\ \mu\text{m}$ 以下の範囲とすることで、ゲル電解質電池 1 の歩留まりの低下や、ゲル電解質電池 1 の内部抵抗が増加又はエネルギー密度の損失を防ぐことができる。

【0043】

また、本実施の形態に係るセパレータ 5 の空孔率は、25%以上、60%以下の範囲に規定される。セパレータ 5 の空孔率が 25% よりも小さいと、ゲル電解質電池 1 の内部抵抗が増加し、所定の出力特性が得られなくなる。また、セパレータ 5 の空孔率が 60% よりも大きいと、セパレータ 5 自身の機械的強度を発現させることが困難になる。従って、セパレータ 5 の空孔率を 25% 以上、60% 以下の範囲とすることで、ゲル電解質電池 1 の内部抵抗を増加させることなくセパレータ 5 自身の機械的強度を確保することができる。

【0044】

また、本実施の形態に係るセパレータ 5 は、電池温度が 100°C 以上、 160°C 以下の範囲においてシャットダウン効果を示す。電池温度が 100°C 以上、 160°C 以下の範囲でシャットダウン効果を得るためには、セパレータ 5 を構成する材料の融点が、 100°C 以上、 160°C 以下の範囲内に存在することが必要である。また、セパレータ 5 は電極間に配されるものであることから、電気化学的安定性に富むことが要求される。

【0045】

ここで、本実施の形態において、セパレータ 5 が 100°C 以上、 160°C 以下の電池温度範囲においてシャットダウン効果を示すとは、 100°C 以上、 160°C 以下の範囲の電池温度において、電池内部インピーダンスが、室温時よりも 2 桁以上大きくなることを示す。

【0046】

上述したような条件を満足する材料としては、ポリオレフィン系高分子が代表的であり、ポリエチレンやポリプロピレン等を使用することができる。その中で

も、セパレータ 5 の材料としてポリエチレンを用いることが好ましい。上述したポリオレフィン系高分子の他にも、ゲル電解質に対する化学的安定性を備えた樹脂であれば、上記ポリエチレンやポリプロピレンと共重合化させたり、またはブレンド化することで使用することが可能である。

【0047】

以上より、すなわち、厚さが $5\ \mu\text{m}$ 以上、 $15\ \mu\text{m}$ 以下の範囲であり、空孔率が 25%、60% 以下の範囲であり、且つ、 100°C 以上 160°C 以下の範囲においてシャットダウン効果を示すようなセパレータ 5 を採用することで、ゲル電解質電池 1 の高エネルギー密度化と安全性とを両立することができる。

【0048】

さらに、本発明者は、セパレータ 5 の物性と電池特性との関係について鋭意検討した結果、厚さが $5\ \mu\text{m}$ 以上、 $15\ \mu\text{m}$ 以下の範囲であり、空孔率が 25%、60% 以下の範囲であるセパレータ 5 について、その破断強度が $1650\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 未満であり、且つ、破断伸度が 135% 以上であることが好ましいことが判明した。セパレータ 5 の破断強度又は破断伸度が上記の範囲を外れると、電池作成工程において当該セパレータ 5 の取り扱いが難しくなり、ゲル電解質電池 1 の歩留まりが低下してしまう他、十分な電池特性が得られなくなる。従って、破断強度が $1650\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 未満であり、且つ、破断伸度が 135% 以上であるようなセパレータ 5 を用いることで、ゲル電解質電池 1 の歩留まり低下を防ぎ、十分な電池特性を得ることができる。

【0049】

ここで、上述したようなセパレータ 5 の破断強度又は破断伸度を評価するための、セパレータ 5 の引っ張り試験について説明する。

【0050】

まず、セパレータ 5 の試験片を $30\ \text{mm} \times 70\ \text{mm}$ の略長形状に切り出した後、その長手方向の両端部にそれぞれ幅 $10\ \text{mm}$ のセロファンテープを張り付ける。

【0051】

次に、得られた試験片を引っ張り試験装置の試料クランプ部に十分挟み込む。

引っ張り試験装置としては、例えばアイコーエンジニアリング model 1310f 等が用いられる。その際、試験片の、試料クランプ部に挟み込む部分は予めセロファンテープで補強した部分となるように調節する。すなわち、引っ張り試験において被試験部分となるのは、両端のセロファンテープで補強された部分の 10 mm を除いた長さ 50 mm の部分となる。

【0052】

この状態で、試験片が試験台に対して垂直であることを確認した後、引っ張り試験を開始する。引っ張り強度は例えば毎分 40 mm に設定する。荷重値と伸び率値とのデータは、A/D 変換ボードを通してパーソナルコンピュータへ記録し、得られたデータより破断強度及び破断伸度を求める。試験片が破断したときの荷重値を破断強度とする。また、破断直前の試験片長 (mm) を測定し、(式 1) より破断伸度 (%) が求められる。

【0053】

$$\text{破断伸度} = 100 \times (\text{破断直前の試験片長} / 50) \quad (\text{式 1})$$

上述したような測定方法により、本実施の形態に係るセパレータ 5 は、破断強度が 1650 kg/cm^2 未満であり、且つ破断伸度が 135 % 以上とされる。上記のような機械的特性を満足するセパレータ 5 を用いることで、ゲル電解質電池 1 の歩留まり低下を防ぎ、十分な電池特性を得ることができる。

【0054】

以上より、すなわち、厚さが $5 \mu\text{m}$ 以上、 $15 \mu\text{m}$ 以下の範囲であり、空孔率が 25 %、60 % 以下の範囲であり、且つ、破断強度が 1650 kg/cm^2 未満であり、且つ破断伸度が 135 % 以上であるようなセパレータ 5 を採用することで、ゲル電解質電池 1 の高エネルギー密度化と安全性とを両立することができる。

【0055】

上述したようなセパレータ 5 は、正極 2 と負極 3 との物理的接触に由来する短絡を防止することが目的の一つであり、その寸法は正極 2 と負極 3 との寸法及び電極素子の形態に依存する。すなわち、それぞれ対向する電極が、互いにセパレータ 5 により完全に隔離されていることが重要となり、且つ、電極端子と電極と

の間も同様にセパレータ 5 により絶縁されていることが必要となる。このような状態を実現させるために、セパレータ 5 のサイズは、正極 2 及び負極 3 の端よりも常に大きくなる必要がある。

【 0 0 5 6 】

そして、本実施の形態に係るセパレータ 5 は、その微細構造が図 6 に示すようないわゆるフィブリル構造を有することが経験的にわかっている。ここで、図 6 は、セパレータ 6 の微細構造を 5 0 0 0 0 倍の倍率で撮影した電子顕微鏡写真である。

【 0 0 5 7 】

このようなフィブリル構造を有するセパレータ 5 を得るための手段としては、いくつかの方法が考えられるが、以下にその方法の一例を説明する。

【 0 0 5 8 】

まず、熔融状態のポリオレフィン組成物を含有する押出機の中に、熔融状態で液状の低揮発性溶媒（ポリオレフィン組成物に対して良溶媒）を供給し、混練することにより、均一な濃度のポリオレフィン組成物の高濃度溶液を調製する。

【 0 0 5 9 】

上記ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられるが、ポリエチレンを用いることが好ましい。また、上記低揮発性溶媒としては、例えばノナン、デカン、デカリン、p-キシレン、ウンデカン、流動パラフィン等の低揮発性脂肪族又は環式の炭化水素等を使用することができる。

【 0 0 6 0 】

そして、ポリオレフィン組成物と低揮発性溶媒との配合割合は、両者の合計を 1 0 0 重量部として、ポリオレフィン組成物が 1 0 重量部以上、8 0 重量部以下の範囲、好ましくは 1 5 重量部以上、7 0 重量部以下の範囲であることが好ましい。ポリオレフィン組成物が 1 0 重量部未満では、ダイス出口で膨潤やネックインが大きくなりすぎ、シート形成が困難になる。また、ポリオレフィン組成物が 8 0 重量部を越えると、均一溶液の調製が困難になる。従って、ポリオレフィン組成物の割合を 1 0 重量部以上、8 0 重量部以下の範囲とすることで、均一溶液の調製やシート形成を容易に行うことができる。

【 0 0 6 1 】

次に、このポリオレフィン組成物の加熱溶液をダイスから押し出したポリオレフィン組成物溶液のシートを冷却して、ゲル状シートを得る。冷却は少なくともゲル化温度以下まで行う。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接触れさせる方法、冷媒で冷却したロールに接触させる方法等を用いることができる。

【 0 0 6 2 】

なお、ダイスから押し出したポリオレフィン組成物溶液は、冷却前或いは冷却中に、1以上、10以下の範囲の引き取り比、好ましくは1以上、5以下の範囲の引き取り比で引き取ることができる。引き取り比が10以上となるとネックインが大きくなり、また延伸時に破断を起こしやすくなり好ましくない。引き取り比を1以上、10以下の範囲とすることで、ゲル状シートのネックインや破断を防ぐことができる。

【 0 0 6 3 】

次に、得られたゲル状シートを加熱し、所定の倍率で延伸して延伸フィルムとする。ゲル状シートの延伸には、通常のテンター法、ロール法、圧延法、もしくはこれらの方法を組み合わせた方法を採用することができるが、二軸延伸によることが好ましい。二軸延伸は縦横同時延伸又は逐次延伸の何れでもよいが、特に同時二軸延伸によることが好ましい。

【 0 0 6 4 】

また、ゲル状シートの延伸温度は、ポリオレフィン組成物の融点+10℃以下程度が好ましく、より好ましい温度範囲はポリオレフィン組成物の結晶分散温度以上、融点未満の範囲である。延伸温度がポリオレフィン組成物の融点+10℃を越える場合は、樹脂が溶融してしまい延伸による効果的な分子鎖配向ができないため好ましくない。また、延伸温度が結晶分散温度よりも低いと、樹脂の軟化が不十分で、延伸工程において破膜し易く、高倍率の延伸ができなくなる。従って、ゲル状シートの延伸温度を上述の範囲とすることで、均一で高倍率の延伸を行うことができる他、分子鎖配向を効果的に行うことができる。

【 0 0 6 5 】

次に、得られた延伸フィルムを揮発性溶媒で洗浄し、残留する低揮発性溶媒を除去する。洗浄に用いられる溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩基性炭化水素、三フッ化エタン等のフッ化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの揮発性のものを、単独又は混合して用いる。延伸フィルムの洗浄に用いる溶媒は、ポリオレフィン組成物の溶解に用いた低揮発性溶媒に応じて適宜選択すればよい。

【 0 0 6 6 】

また、延伸フィルムの洗浄方法は、延伸フィルムを溶媒に浸漬して、当該延伸フィルム中に残留する低揮発性溶媒を抽出する方法、溶媒を延伸フィルムにシャワーする方法、またはこれらの組み合わせた方法などにより行うことができる。なお、延伸フィルムの洗浄は、延伸フィルム中に残留する低揮発性溶媒が 1 重量部未満になるまで行う。

【 0 0 6 7 】

最後に、延伸フィルムの洗浄に用いた溶媒を乾燥し、除去する。溶媒の乾燥方法は、加熱乾燥、風乾等の方法で行うことができる。以上の工程を経ることで、本実施の形態に係るセパレータ 5 を得ることができる。そして、以上のようにして得られたセパレータ 5 は、図 6 に示したようなフィブリル構造を有するものとなる。

【 0 0 6 8 】

そして、上述したようなセパレータ 5 を用いた本実施の形態に係るゲル電解質電池 1 は、つぎのようにして製造される。

【 0 0 6 9 】

まず、正極 2 としては、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を、正極集電体 2 b となる例えばアルミニウム箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥することにより正極活物質層 2 a が形成されて正極シートが作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【 0 0 7 0 】

次に、正極シートの正極活物質層 2 a 上にゲル電解質層 4 を形成する。ゲル電解質層 4 を形成するには、まず、非水溶媒に電解質塩を溶解させて非水電解液を作製する。そして、この非水電解液にマトリクスポリマを添加し、よく攪拌してマトリクスポリマを溶解させてゾル状の電解質溶液を得る。

【 0 0 7 1 】

次に、この電解質溶液を正極活物質層 2 a 上に所定量塗布する。続いて、室温にて冷却することによりマトリクスポリマがゲル化して、正極活物質 2 a 上にゲル電解質層 4 が形成される。

【 0 0 7 2 】

次に、ゲル電解質層 4 が形成された正極シートを帯状に切り出す。そして、正極集電体 2 b の正極活物質層 2 a の非形成部分に、例えばアルミニウム製のリード線を溶接して正極端子 8 とする。このようにしてゲル電解質層 4 が形成された帯状の正極 2 が得られる。

【 0 0 7 3 】

また、負極 3 は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体 3 b となる例えば銅箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥することにより負極活物質層 3 a が形成されて負極シートが作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【 0 0 7 4 】

次に、負極シートの負極活物質層 3 b 上にゲル電解質層 4 を形成する。ゲル電解質層 4 を形成するには、まず上記と同様にして調製された電解質溶液を負極活物質層上に所定量塗布する。続いて、室温にて冷却することによりマトリクスポリマがゲル化して、負極活物質 3 b 上にゲル電解質層 4 が形成される。

【 0 0 7 5 】

次に、ゲル電解質層 4 が形成された負極シートを帯状に切り出す。そして、負極集電体 3 b の負極活物質層 3 a の非形成部分に、例えばニッケル製のリード線を溶接して負極端子 9 とする。このようにしてゲル電解質層 4 が形成された帯状

の負極 3 が得られる。

【0076】

そして、以上のようにして作製された帯状の正極 2 と負極 3 とを、ゲル電解質層 4 が形成された側を対向させ、正極 2 と負極 3 との間にセパレータ 5 を配して張り合わせてプレスし、電極積層体とする。さらに、この電極積層体を長手方向に巻回して電極巻回体 6 とする。

【0077】

最後に、この電極巻回体 6 を、絶縁材料からなる外装フィルム 7 で挟み、正極端子 8 及び負極端子 9 と外装フィルム 7 とが重なる部分に樹脂フィルム 10 を配する。そして、外装フィルム 7 の外周縁部を封口し、正極端子 8 と負極端子 9 とを外装フィルム 7 の封口部に挟み込むとともに電極巻回体 6 を外装フィルム 7 中に密閉する。さらに、外装フィルム 7 によってパックされた状態で、電極巻回体 6 に対して熱処理を施す。以上のようにしてゲル電解質電池 1 が完成する。

【0078】

電極巻回体 6 を外装フィルム 7 にパックする際、外装フィルム 7 と正極端子 8 及び負極端子 9 との接触部分に樹脂フィルム 10 を配することで、外装フィルム 7 のバリ等によるショートが防止され、また、外装フィルム 7 と正極端子 8 及び負極端子 9 との接着性が向上する。

【0079】

上記樹脂フィルム 10 の材料としては、正極端子 8 及び負極端子 9 に対して接着性を示すものであれば材料は特に限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレン、変性ポリプロピレン及びこれらの共重合体等、ポリオレフィン樹脂からなるものを用いることが好ましい。また、上記樹脂フィルム 10 の厚みは、熱融着前の厚みで $20\ \mu\text{m}$ ～ $300\ \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。樹脂フィルム 10 の厚みが $20\ \mu\text{m}$ より薄くなると取り扱い性が悪くなり、また、 $300\ \mu\text{m}$ よりも厚くなると水分が透過しやすくなり、電池内部の気密性を保持することが困難になる。

【0080】

なお、上述した実施の形態では、帯状の正極 2 と帯状の負極 3 とを積層し、さ

らに長手方向に巻回して電極巻回体 6 とした場合を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、矩形状の正極 2 と矩形状の負極 3 とを積層して電極積層体とした場合や、電極積層体を交互に折り畳んだ場合にも適用可能である。

【0081】

さらに、上述した実施の形態では、正極 2 と負極 3 との間に介在される電解質として、膨潤溶媒を含有するゲル電解質を用いた場合を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、膨潤溶媒を含有しない固体電解質を用いた場合についても適用可能である。

【0082】

上記固体電解質としては、室温で $1 \text{ mS} / \text{cm}$ 以上のイオン伝導度を示すものであれば、特に化学的な構造は限定されない。このような固体電解質としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサイド、ポリシロキサン系化合物、ポリフォスファゼン系化合物、ポリプロピレンオキサイド、ポリメチルメタアクリレート、ポリメタクリロニトリル、ポリエーテル系化合物等は無機塩を溶解させた有機系固体電解質や、イオン伝導性セラミック材料、イオン伝導性ガラス等が挙げられる。

【0083】

上述したような本実施の形態に係るゲル電解質電池 1 は、円筒型、角型、コイン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。また、本発明は、一次電池についても二次電池についても適用可能である。

【0084】

<第 2 の実施の形態>

本実施の形態に係るゲル電解質電池 20 の一構成例を図 7 及び図 8 に示す。このゲル電解質電池 20 は、帯状の正極 21 と、正極 21 と対向して配された帯状の負極 22 と、正極 21 及び負極 22 上に形成されたゲル電解質層 23 と、ゲル電解質層 23 が形成された正極 21 とゲル電解質層 23 が形成された負極 23 との間に配されたセパレータ 24 とを備える。

【0085】

そして、このゲル電解質電池 20 は、ゲル電解質層 23 が形成された正極 21 とゲル電解質層 23 が形成された負極 22 とが、セパレータ 24 を介して積層されるとともに長手方向に巻回された、図 9 に示す電極巻回体 25 が、絶縁材料からなる外装フィルム 26 により覆われて密閉されている。そして、正極 21 には正極端子 27 が、負極 22 には負極端子 28 がそれぞれ接続されており、これらの極端子 27 と負極端子 28 とは、外装フィルム 26 の周縁部である封口部に挟込まれている。また、正極端子 27 及び負極端子 28 が外装フィルム 26 と接する部分には、樹脂フィルム 29 が配されている。

【0086】

正極 21 は、図 10 に示すように、正極活物質を含有する正極活物質層 21a が、正極集電体 21b 上に形成されている。この正極集電体 21b としては、例えばアルミニウム箔等の金属箔が用いられる。

【0087】

正極活物質としては陽イオンを挿入脱離可能な材料が用いられ、そのイオンの代表的な例としては Li イオンが挙げられる。具体的に正極活物質としては LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等が例示される。遷移金属元素は 1 種類のみの使用ではなく 2 種類以上の使用も可能である。具体的には $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

【0088】

正極活物質層 21a は、例えば上述したような正極活物質と、導電材としてカーボン材料、結着剤としてポリフッ化ビニリデンとを混合し、溶剤として N-メチルピロリドンを加えてスラリー状にする。次に、得られたスラリーを正極集電体となるアルミ箔上にドクターブレード法により均一に塗布し、高温で乾燥させて N-メチルピロリドンを飛ばすことにより形成される。

【0089】

ここで、正極活物質、導電材、結着剤及び N-メチルピロリドンの混合比率については、混合物が均一に分散したスラリー状になっていればよく、その混合比は問わない。

【0090】

なお、図10では、正極21の正極活物質層21a上に、後述するゲル電解質層23が形成された状態を示している。

【0091】

また、負極22は、図11に示すように、負極活物質を含有する負極活物質層22aが、負極集電体22b上に形成されている。この負極集電体22bとしては、例えば銅箔等の金属箔が用いられる。

【0092】

負極活物質としては、Liを挿入脱離可能な材料が挙げられ、グラファイト、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素等が挙げられる。

【0093】

負極活物質層22aは、例えば上述したような負極活物質と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンとを混合し、溶剤としてN-メチルピロリドンを加えてスラリー状にする。次に、得られたスラリーを負極集電体となる銅箔上にドクターブレード法により均一に塗布し、高温で乾燥させてN-メチルピロリドンを飛ばすことにより形成される。

【0094】

ここで、負極活物質、結着剤及びN-メチルピロリドンの混合比率については、混合物が均一に分散したスラリー状になっていればよく、その混合比は問わない。また上述のLiを挿入脱離可能とは、Liを結晶構造内での出し入れに限定されず、電池にしたときに充放電ができるものであれば、挿入脱離可能とみなす。Li金属負極、Li-Al合金負極等が挙げられる。

【0095】

なお、図11では、負極22の負極活物質層22a上に、後述するゲル電解質層23が形成された状態を示している。

【0096】

ゲル電解質層23は、電解質塩と、マトリクスポリマと、可塑剤としての溶媒とを含有する。

【0097】

マトリクスポリマとしては溶媒に相溶するものが挙げられる。例えばポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサイド系高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、スチレン-ブタジエンゴム、ポリメチルメタクリレート等が挙げられる。マトリクスポリマは1種類のみの使用だけではなく、2種類以上の使用も可能である。なお前述の例に含まれていないものであっても溶媒に相溶し、ゲル状になるポリマも用いることができる。

【0098】

溶媒としては上記のマトリクスポリマ内に分散することができる溶媒が用いられる。非プロトン性溶媒では、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメトキシエタン等が挙げられる。なお、溶媒は1種類のみを使用しても2種類以上を使用してもよい。

【0099】

電解質塩は、上記溶媒に溶解するものが該当する。カチオンにはアルカリ金属、アルカリ土類金属が、アニオンとしては Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等が挙げられる。なお、電解質塩濃度は溶媒に溶解することができる濃度であればよい。

【0100】

ゲル電解質層23の厚みは、 $5\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下の範囲とすることが好ましい。ゲル電解質層23の厚みが $5\mu\text{m}$ よりも薄いと、正極と負極との接触によるショートを十分に防ぐことができなくなる。また、ゲル電解質層23の厚みが $15\mu\text{m}$ よりも厚いと、高負荷特性の劣化、体積エネルギー密度が低下するという問題がある。

【0101】

セパレータ24は、正極2と負極3との間に配され、正極2と負極3との物理的接触による短絡を防止する。ここで、本実施の形態に係るセパレータ24はポリエチレンにポリプロピレンが添加されたポリエチレン-ポリプロピレン複合体

からなる。セパレータ 2 4 をポリエチレン-ポリプロピレン複合体から構成することで、セパレータ 2 4 のシャットダウン温度をポリエチレンセパレータと同等に維持したまま、メルトダウン温度のみを高くすることができる。

【0 1 0 2】

具体的には、セパレータ 2 4 のメルトダウン温度は、ポリエチレンセパレータのメルトダウン温度よりも 1 0℃以上、3 0℃以下の範囲で高いことが好ましい。なお、ここに言うメルトダウン温度とはシャットダウンしているセパレータ 2 4 が溶け、破膜する温度のことである。

【0 1 0 3】

セパレータ 2 4 のメルトダウン温度がポリエチレンセパレータのメルトダウン温度よりも、1 0℃より小さい範囲で高い場合には、メルトダウンを高くするという本発明の効果が十分に得られない。また、セパレータ 2 4 のメルトダウン温度が、ポリエチレンセパレータのメルトダウン温度よりも、3 0℃以下の範囲で高いこととしたのは、ポリプロピレンセパレータとポリエチレンセパレータとのメルトダウン温度差が約 3 0℃であるためである。

【0 1 0 4】

このような、本実施の形態に係るセパレータ 2 4 の厚みは、5 μ m以上、1 5 μ m以下の範囲であることが好ましい。セパレータ 2 4 の厚みが 5 μ mより小さいと、電池製造時におけるセパレータ 2 4 の取り扱いが難しくなり、電池の歩留まりが低下してしまう。また、セパレータ 2 4 の厚みが 1 5 μ mより大きいと、電池の内部抵抗が増加するほか、エネルギー密度の損失が大きくなってしまいうという不都合が生じる。従って、セパレータ 2 4 の厚みを 5 μ m以上、1 5 μ m以下の範囲とすることで、電池の歩留まりの低下や、電池の内部抵抗の増加又はエネルギー密度の損失を防ぐことができる。

【0 1 0 5】

また、セパレータ 2 4 の空孔率は 2 5 %以上、6 0 %以下であることが好ましい。セパレータ 2 4 の空孔率が 2 5 %より小さいと、電池の内部抵抗が増加し所定の出力特性が得られなくなる。また、セパレータ 2 4 の空孔率が 6 0 %より大きいと、セパレータ 2 4 自身の機械的強度を発現させることが困難になる。

従って、セパレータ 24 の空孔率を 25%以上、60%以下の範囲とすることで、電池の内部抵抗を増加させることなくセパレータ 24 自身の機械的強度を確保することができる。

【0106】

上述したような本実施の形態に係るセパレータ 24 は、例えばつぎのようにして製造される。なお、以下に示す例では具体的な数値を挙げて説明するが、セパレータ 24 の製造方法はこれに限定されるものではない。また、セパレータ 24 を構成するポリエチレンとポリプロピレンとの混合比も特に限定されるものではない。

【0107】

まず、重量平均分子量 M_w が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) を 20 重量%と、重量平均分子量 M_w が 3.5×10^5 の高密度ポリエチレン (HDPE) を 30 重量%と、重量平均分子量 M_w が 5.1×10^5 のポリプロピレンが 50 重量%とからなるポリオレフィン混合物の 100 重量部に、酸化防止剤を 0.375 重量部を加えてポリオレフィン組成物とする。

【0108】

次に、このポリオレフィン組成物の 30 重量部を二軸押出機 (58 mm ϕ 、 $L/D=42$ 、強混練タイプ) に投入する。また、この二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン 70 重量部を供給し、200 rpm で溶融混練して、押出機中にてポリオレフィン溶液を調製する。

【0109】

続いて、この押出機の先端に設置された T ダイから 190℃ で押し出し、冷却ロールで巻き取りながらゲル状シートを成形する。続いてこのゲル状シートを、115℃ で 5×5 に同時二軸延伸を行い、延伸膜を得る。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥及び熱処理を行うことにより、ポリエチレンとポリプロピレンとの複合体からなる微多孔性のセパレータ 24 が得られる。

【0110】

また、本実施の形態に係るセパレータ 24 は、ポリエチレンとポリプロピレン

と複合化させるばかりでなく、図 1 2 に示すように、ポリエチレンからなるセパレータ 2 4 a と、ポリプロピレンからなるセパレータ 2 4 b とをそれぞれ 1 枚ずつ張り合わせた構成とすることもできる。ポリエチレンからなるセパレータ 2 4 a と、ポリプロピレンからなるセパレータ 2 4 b とを張り合わせるにより、セパレータ 2 4 のシャットダウン温度はポリエチレン温度のままで、セパレータ 2 4 のメルトダウン温度をポリプロピレンのメルトダウン温度まで高くすることができる。

【0 1 1 1】

セパレータ 2 4 を、ポリエチレンからなるセパレータ 2 4 a と、ポリプロピレンからなるセパレータ 2 4 b とをそれぞれ 1 枚ずつ張り合わせた構成としたのは、セパレータを 3 枚以上重ね合わせるとセパレータ厚が増し、電池の内部抵抗が増加するほか、エネルギー密度の損失が大きくなってしまうという不都合が生じるからである。従って、ポリエチレンからなるセパレータ 2 4 a とポリプロピレンからなるセパレータ 2 4 b を 1 枚ずつ張り合わせた構成とすることで、なるべくセパレータ厚を薄くして最大限の効果を得ることができる。

【0 1 1 2】

セパレータ 2 4 を上述したような張り合わせ構成とする場合、ポリエチレンからなるセパレータ 2 4 a 及びポリプロピレンからなるセパレータ 2 4 b のそれぞれの厚さが $2.5 \mu\text{m}$ 以上、 $7.5 \mu\text{m}$ 以下の範囲で、2 枚を張り合わせた合計膜厚が $5 \mu\text{m}$ 以上、 $15 \mu\text{m}$ 以下の範囲であることが好ましい。セパレータ 2 4 の厚みが $5 \mu\text{m}$ よりも小さいと、電池製造時におけるセパレータ 2 4 の取り扱いが難しくなり、電池の歩留まりが低下してしまう。また、セパレータ 2 4 の厚みが $15 \mu\text{m}$ よりも大きいと、電池の内部抵抗が増加するほか、エネルギー密度の損失が大きくなってしまうという不都合が生じる。従って、セパレータ 2 4 の厚みを $5 \mu\text{m}$ 以上、 $15 \mu\text{m}$ 以下の範囲とすることで、電池の歩留まりの低下や、電池の内部抵抗の増加又はエネルギー密度の損失を防ぐことができる。

【0 1 1 3】

以上のような構成とされた本実施の形態に係るセパレータ 2 4 は、図 1 3 に示すように、その幅が正極 2 2 及び負極 2 3 の幅よりも広いことが必要である。正

極 2 2 と、負極 2 3 と、セパレータ 2 4 とを重ね合わせて巻回する際に、正極 2 2、負極 2 3 及びセパレータ 2 4 がずれてしまうことがある。図 1 3 に示すように、正極 2 2 及び負極 2 3 と、セパレータ 2 4 とを重ねた際の、幅方向におけるずれ量を L_1 及び L_2 とすると、 $L_1 < 0$ 又は $L_2 < 0$ 、すなわち、セパレータ 2 4 の端部が、正極 2 2 又は負極 2 3 の端部よりも内側にある場合、正極 2 2 と負極 2 3 とが接触して内部短絡が発生し、電池作製の歩留まりが低下してしまう。

【0 1 1 4】

したがって、正極 2 2 と負極 2 3 とセパレータ 2 4 とを重ね合わせて巻回する際に、ずれが生じて正極 2 2 と負極 2 3 とが接触しないように、セパレータ 2 4 の幅を正極 2 2 及び負極 2 3 よりもある程度広くしておく必要がある。しかし、セパレータ 2 4 の幅をあまりに広くしすぎると電池のエネルギー密度が低下してしまう。以上のことを鑑みると、図 1 3 において、 $L_1 > 0.5 \text{ mm}$ であり、 $L_2 > 0.5 \text{ mm}$ であり、且つ、 $L_1 + L_2 < 4 \text{ mm}$ となるように、セパレータ 2 4 の幅を決定すればよい。セパレータ 2 4 の幅を以上のようにすることで、正極 2 2 と負極 2 3 とセパレータ 2 4 との間に巻きずれが起こったとしても、正極 2 2 と負極 2 3 との接触による内部短絡を防止して、歩留まりを保つことができる。

【0 1 1 5】

そして、上述したようなセパレータ 2 4 を用いた本実施の形態に係るゲル電解質電池 2 0 は、つぎのようにして製造される。

【0 1 1 6】

まず、正極 2 1 としては、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を、正極集電体 2 1 b となる例えばアルミニウム箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥することにより正極活物質層 2 1 a が形成されて正極 2 シートが作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0 1 1 7】

次に、正極シートの正極活物質層 2 1 a 上にゲル電解質層 2 3 を形成する。ゲル電解質層 2 3 を形成するには、まず、非水溶媒に電解質塩を溶解させて非水電

解液を作製する。そして、この非水電解液にマトリクスポリマを添加し、よく攪拌してマトリクスポリマを溶解させてゾル状の電解質溶液を得る。

【0 1 1 8】

次に、この電解質溶液を正極活物質層 2 1 a 上に所定量塗布する。続いて、室温にて冷却することによりマトリクスポリマがゲル化して、正極活物質 2 1 a 上にゲル電解質層 2 3 が形成される。

【0 1 1 9】

次に、ゲル電解質層 2 3 が形成された正極シートを帯状に切り出す。そして、正極集電体 2 1 b の正極活物質層 2 1 a の非形成部分に、例えばアルミニウム製のリード線を溶接して正極端子 2 7 とする。このようにしてゲル電解質層 2 3 が形成された帯状の正極 2 1 が得られる。

【0 1 2 0】

また、負極 2 2 は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体 2 2 b となる例えば銅箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥することにより負極活物質層 2 2 a が形成されて負極シートが作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0 1 2 1】

次に、負極シートの負極活物質層 2 2 b 上にゲル電解質層 4 を形成する。ゲル電解質層 2 3 を形成するには、まず上記と同様にして調製された電解質溶液を負極活物質層上に所定量塗布する。続いて、室温にて冷却することによりマトリクスポリマがゲル化して、負極活物質 2 2 b 上にゲル電解質層 2 3 が形成される。

【0 1 2 2】

次に、ゲル電解質層 4 が形成された負極シートを帯状に切り出す。そして、負極集電体 2 2 b の負極活物質層 2 2 a の非形成部分に、例えばニッケル製のリード線を溶接して負極端子 2 8 とする。このようにしてゲル電解質層 2 3 が形成された帯状の負極 3 が得られる。

【0 1 2 3】

そして、以上のようにして作製された帯状の正極 2 1 と負極 2 2 とを、ゲル電

解質層 2 3 が形成された側を対向させ、正極 2 1 と負極 2 2 との間にセパレータ 2 4 を配して張り合わせてプレスし、電極積層体とする。さらに、この電極積層体を長手方向に巻回して電極巻回体 2 5 とする。

【 0 1 2 4 】

最後に、この電極巻回体 2 5 を、絶縁材料からなる外装フィルム 2 6 で挟み、正極端子 2 7 及び負極端子 2 8 と外装フィルム 2 6 とが重なる部分に樹脂フィルム 2 9 を配する。そして、外装フィルム 2 6 の外周縁部を封口し、正極端子 2 7 と負極端子 2 8 とを外装フィルム 2 6 の封口部に挟み込むとともに電極巻回体 2 5 を外装フィルム 2 6 中に密閉する。以上のようにしてゲル電解質電池 2 0 が完成する。

【 0 1 2 5 】

ここで、外装フィルム 2 6 は、例えば図 1 4 に示すように、第 1 のポリエチレンテレフタレート層 2 6 a と、アルミニウム層 2 6 b と、第 2 のポリエチレンテレフタレート層 2 6 c と、直鎖状低密度ポリエチレン層 2 6 d とがこの順に積層されてなる。ここでは、直鎖状低密度ポリエチレン層 2 6 d が熱融着層となり、電極巻回体 2 5 を密封する際には、この直鎖状低密度ポリエチレン層 2 6 d が内側となる。また、熱融着層の材料としては、直鎖状低密度ポリエチレン以外にも、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、キャストポリプロピレン、高密度ポリエチレン等を用いることができる。

【 0 1 2 6 】

なお、外装フィルム 2 6 の構成は、上述したものに限定されるわけではなく、層内に少なくとも 1 層のアルミニウム層を有し、さらに熱融着性高分子膜が少なくとも一方の面に存在していればよい。

【 0 1 2 7 】

また、電極巻回体 2 5 を外装フィルム 2 6 にパックする際、外装フィルム 2 6 と正極端子 2 7 及び負極端子 2 8 との接触部分に樹脂フィルム 2 9 を配することで、外装フィルム 2 6 のバリ等によるショートが防止され、また、外装フィルム 2 6 と正極端子 2 7 及び負極端子 2 8 との接着性が向上する。

【0 1 2 8】

上記樹脂フィルム 2 9 の材料としては、正極端子 1 7 及び負極端子 1 8 に対して接着性を示すものであれば材料は特に限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレン、変性ポリプロピレン及びこれらの共重合体等、ポリオレフィン樹脂からなるものを用いることが好ましい。また、上記樹脂フィルム 2 9 の厚みは、熱融着前の厚みで $20\ \mu\text{m}$ ~ $300\ \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。樹脂フィルム 2 9 の厚みが $20\ \mu\text{m}$ より薄くなると取り扱い性が悪くなり、また、 $300\ \mu\text{m}$ よりも厚くなると水分が透過しやすくなり、電池内部の気密性を保持することが困難になる。

【0 1 2 9】

なお、上述した実施の形態では、帯状の正極 2 1 と帯状の負極 2 2 とを積層し、さらに長手方向に巻回して電極巻回体 2 5 とした場合を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、矩形状の正極 2 1 と矩形状の負極 2 2 とを積層して電極積層体とした場合や、電極積層体を交互に折り畳んだ場合にも適用可能である。

【0 1 3 0】

さらに、上述した実施の形態では、正極 2 1 と負極 2 2 との間に介在される電解質として、マトリクスポリマと電解質塩と溶媒とを含有するゲル電解質を用いた場合を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、溶媒を含有しない固体電解質を用いた場合や、マトリクスポリマを含有しない電解液を持ちいた場合についても適用可能である。

【0 1 3 1】

上述したような本実施の形態に係るゲル電解質電池 2 0 は、円筒型、角型、コイン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。また、本発明は、一次電池についても二次電池についても適用可能である。

【0 1 3 2】

【実施例】

本発明の効果を確認すべく、上述したような構成の電池を作製し、その特性を

評価した。

【0 1 3 3】

・第 1 の実験

以下に示す実施例 1 ～実施例 7 及び比較例 1 では、第 1 の実施の形態に係るセパレータを用いて電池を作製し、その特性を評価している。

【0 1 3 4】

サンプル電池の作製

〈実施例 1〉

まず、以下のようにして正極を作製した。

【0 1 3 5】

まず、市販の炭酸リチウムと炭酸コバルトとをリチウム原子とコバルト原子とが 1 : 1 の組成比となるように混合し、空气中で 9 0 0 °C で 5 時間焼成することにより、正極活物質となるコバルト酸リチウムを得た。ここで、このコバルト酸リチウムの平均粒径は 1 0 μ m であった。

【0 1 3 6】

次に、得られた正極活物質を 9 1 重量部と、導電剤として黒鉛を 6 重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 3 重量部とを混合して、正極合剤とした。さらに、この正極合剤を、溶媒となる N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させてペースト状にした。

【0 1 3 7】

次に、得られた正極合剤ペーストを、正極集電体となる厚さ 2 0 μ m の帯状アルミニウム箔の両面に均一に塗布した後、乾燥処理を行った。乾燥後に、ローラープレス機により圧縮成型することにより、厚さ 4 0 μ m の正極活物質層を形成した。さらに、正極集電体の正極活物質層非形成部分に、アルミニウム製のリードを溶接して正極端子とし、正極を作製した。このときの正極活物質層の密度は 3 . 6 g / c m ³ であった。

【0 1 3 8】

つぎに、以下のようにして負極を作製した。

【0 1 3 9】

まず、平均粒径が $25\ \mu\text{m}$ のメソカーボンマイクロビーズを 2800°C で焼成することにより、負極活物質となる黒鉛を得た。

【0 1 4 0】

次に、得られた負極活物質を 90 重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 10 重量部とを混合して負極合剤とした。さらに、この負極合剤を、溶媒となる N-メチル-2-ピロリドンに分散させてペースト状にした。

【0 1 4 1】

次に、得られた負極合剤ペーストを、負極集電体となる厚さ $15\ \mu\text{m}$ の帯状銅箔の両面に均一に塗布した後、乾燥処理を行った。乾燥後に、ローラープレス機により圧縮成型することにより、厚さ $55\ \mu\text{m}$ の負極活物質層を形成した。さらに、負極集電体の負極活物質層非形成部分に、ニッケル製のリードを溶接して正極端子とし、負極を作製した。このときの負極活物質層の密度は $1.6\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。

【0 1 4 2】

つぎに、以下のようにして正極及び負極上へ、ゲル電解質層を形成した。

【0 1 4 3】

まず、ジメチルカーボネートを 80 g と、エチレンカーボネートを 40 g と、プロピレンカーボネートを 40 g と、 LiPF_6 を 9.2 g と、ビニレンカーボネートを 0.8 g と、2,4-ジフルオロアニソールを 0.8 g とを混合して得られた溶液に、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) とヘキサフルオロプロピレン (HFP) との共重合体 (共重合重量比 PVdF : HFP = 97 : 3) の 10 g を加え、ホモジナイザーにて均一に分散させた後、さらに、無色透明となるまで 75°C で加熱攪拌して電解質溶液を得た。

【0 1 4 4】

次に、得られた電解質溶液を、ドクターブレード法により上記正極及び上記負極の両面にそれぞれ均一に塗布した。その後、電解質溶液が塗布された正極及び負極を、庫内温度が 40°C に保たれた乾燥器中に 1 分間置くことで、電解質溶液をゲル化させ、正極及び負極の両面に、厚さ約 $8\ \mu\text{m}$ のゲル電解質層を形成させ

た。

【0 1 4 5】

つぎに、以下のようにして電池を組み立てた。

【0 1 4 6】

まず、上述のようにして作製された、両面にゲル電解質層が形成された帯状の正極と、両面にゲル電解質層が形成された帯状の負極とをセパレータを介して積層して積層体とし、さらにこの積層体をその長手方向に巻回することにより電極巻回体を得た。ここで、セパレータには、空孔率が 3 6 % である、厚さ 8 μ m のポリエチレン製多孔質膜を用いた。

【0 1 4 7】

次に、この電極巻回体を、最外層から順に 2 5 μ m 厚のナイロンと 4 0 μ m 厚のアルミニウムと 3 0 μ m 厚のポリプロピレンとが積層されてなる防湿性の外装フィルムで挟み、外装フィルムの外周縁部を減圧下で熱融着することによって封口し、電極巻回体を外装フィルム中に密閉した。なお、このとき、正極端子と負極端子とを外装フィルムの封口部に挟み込むとともに、外装フィルムと正極端子及び負極端子との接触部分にポリオレフィンフィルムを配した。

【0 1 4 8】

最後に、外装フィルムに封止された状態で、電極素子に対して加熱処理を施した。このようにしてゲル電解質電池を完成した。

【0 1 4 9】

〈実施例 2〉

セパレータとして、空孔率が 3 7 %、厚みが 9 μ m のポリエチレン製多孔質膜を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にしてゲル電解質電池を作製した。

【0 1 5 0】

〈実施例 3〉

セパレータとして、空孔率が 3 5 %、厚みが 1 0 μ m のポリエチレン製多孔質膜を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にしてゲル電解質電池を作製した。

【0 1 5 1】

〈実施例 4〉

セパレータとして、空孔率が 3 0 %、厚みが 1 2 μ m のポリエチレン製多孔質膜を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にしてゲル電解質電池を作製した。

【0 1 5 2】

〈実施例 5〉

セパレータとして、空孔率が 3 9 %、厚みが 1 5 μ m のポリエチレン製多孔質膜を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にしてゲル電解質電池を作製した。

【0 1 5 3】

〈実施例 6〉

セパレータとして、空孔率が 3 6 %、厚みが 8 μ m のポリプロピレン製多孔質膜を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にしてゲル電解質電池を作製した。

【0 1 5 4】

〈実施例 7〉

セパレータとして、空孔率が 3 6 %、厚みが 1 6 μ m のポリプロピレン製多孔質膜を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にしてゲル電解質電池を作製した。

【0 1 5 5】

〈比較例 1〉

セパレータを使用しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にしてゲル電解質電池を作製した。

【0 1 5 6】

サンプル電池の特性評価

実施例 1 ～実施例 7 で使用されたセパレータについて、材料、空孔率、厚み、破断強度及び破断伸度を表 1 にまとめて示す。

【0 1 5 7】

【表 1】

	材料	空孔率 (%)	厚さ (μm)	破断強度 (kg/cm^2)	破断伸度 (%)
実施例 1	ポリイソレン	3 6	8	7 3 9	1 6 1
実施例 2	ポリイソレン	3 7	9	1 1 8 5	1 5 6
実施例 3	ポリイソレン	3 5	1 0	1 3 0 0	1 6 4
実施例 4	ポリイソレン	3 0	1 2	1 4 0 9	1 7 0
実施例 5	ポリイソレン	3 9	1 5	1 1 7 9	1 3 7
実施例 6	ポリプロピレン	3 6	8	1 6 5 0	1 3 9
実施例 7	ポリプロピレン	3 6	1 6	1 9 4 6	1 2 7

【0 1 5 8】

・ 充放電特性評価

そして、以上のようにして作製された電池について、充放電試験を行い、電池特性を評価した。ここで、電池の充放電試験には、ポテンシオガルバナスタットを利用し、定電流定電圧方式により充放電を行った。

【0 1 5 9】

まず、それぞれの電池に対して 2 0 0 m A で定電流充電を行い、閉回路電圧が 4 . 2 V に達した時点で定電流充電から定電圧充電に切り替え、定電圧充電を引き続き行った。充電終了は、充電開始から 9 時間後とした。続いて、2 0 0 m A の定電流条件で放電を行い、閉回路電圧が 3 . 0 V に達した時点で放電終了とした。

【0 1 6 0】

そして、それぞれの電池について充電容量及び放電容量を求め、さらに、充放電効率及びエネルギー密度を算出した。

【0 1 6 1】

実施例 1 ～実施例 7 及び比較例 1 の電池について求められた充電容量、放電容量、充放電効率及びエネルギー密度を表 2 に示す。

【0 1 6 2】

【表 2】

	初充電容量 (mAh/g)	初放電容量 (mAh/g)	充放電効率 (%)	エネルギー密度 (Wh/l)
実施例 1	7 1 0	6 1 1	8 6	3 3 2
実施例 2	7 0 9	6 0 8	8 6	3 3 1
実施例 3	7 1 1	6 0 6	8 5	3 3 0
実施例 4	7 0 8	6 0 9	8 6	3 3 1
実施例 5	7 1 0	6 0 6	8 5	3 3 0
実施例 6	4 9 7	3 5 2	7 1	1 8 9
実施例 7	5 1 2	3 5 5	6 9	1 9 1
比較例 1	1 5 0 3	3 4 9	2 3	1 8 7

【0 1 6 3】

表 2 より、実施例 1 ～実施例 7 の電池では、充電容量、放電容量、充放電効率及びエネルギー密度の何れについても良好な値が得られており、設計通りの優れた特性が得られていることがわかった。その中でもポリエチレンからなるセパレータを用いた実施例 1 ～実施例 5 の電池では、特に優れた特性が得られていることがわかった。

【0 1 6 4】

一方、比較例 1 の電池においては、充電中に微小短絡している傾向が観察され、良好な電池特性が認められなかった。

【0 1 6 5】

・サンプル電池の安全性評価

また、実施例 1 ～実施例 7 及び比較例 1 の電池について、セパレータのシャットダウン開始点温度と、電池を外部短絡したときの電池表面温度の最大値とを調べた。

【0 1 6 6】

シャットダウン温度の測定としては、電池を昇温速度 5℃／分の条件で加熱し

ていき、1 k H z 印加時の交流抵抗値が2桁以上増加した時点における電池温度を測定した。

【0 1 6 7】

また、電池を外部短絡したときの電池表面温度の測定としては、まず、上述の充放電試験と同様の条件で電池を充電し、その電池を60℃に加熱した状態で、端子間を、12 m Ω の抵抗を用いて短絡した時の電池表面温度の最大値を熱電対を用いて測定した。

【0 1 6 8】

実施例1～実施例7及び比較例1の電池について、シャットダウン温度及び外部短絡時の電池表面温度を表3に示す。

【0 1 6 9】

【表3】

	シャットダウン 開始温度 (°C)	外部短絡時の電池 表面温度 (°C)
実施例1	1 2 6	1 1 8
実施例2	1 2 6	1 1 9
実施例3	1 2 5	1 1 7
実施例4	1 2 6	1 1 8
実施例5	1 2 3	1 1 6
実施例6	1 6 3	1 6 1
実施例7	1 6 5	1 6 5
比較例1	—	2 0 0 以上

【0 1 7 0】

表3からも明らかなように、ポリエチレンからなるセパレータを用いた実施例1～実施例5の電池では、100℃～160℃の範囲の温度でシャットダウンが認められた。実施例1の電池について、電池温度と電池内部インピーダンスとの関係を図15に示す。図15から、電池温度が126℃の前後において急激に電池内部インピーダンスが増加していることがわかる。

【0171】

また、ポリプロピレンからなるセパレータを用いた実施例 6 及び実施例 7 の電池についても 160℃ 以上ではあったが、シャットダウンが認められた。実施例 6 の電池について、電池温度と電池内部インピーダンスとの関係を図 16 に示す。図 16 から、電池温度が 163℃ の前後において急激に電池内部インピーダンスが増加していることがわかる。

【0172】

また、実施例 1～実施例 5 の電池では、充電済みの電池を外部短絡させた場合の電池表面温度が 120℃ 以下であり、電池が誤使用されたときの発熱を効果的に抑制することができ、電池の安全性が確保されていることが確認された。一方、実施例 6 及び実施例 7 の電池では、充電済みの電池を外部短絡させた場合の電池表面温度が電池温度が 160℃ 以上となり、電池誤使用時の発熱が大きくなる傾向が認められた。なお、シャットダウンが認められた実施例 1～実施例 7 の電池については、充電済みの電池を外部短絡させた場合、何れも電池内部からの発煙は認められなかった。

【0173】

一方、比較例 1 の電池においては、電池温度が 180℃ に到達した時点においてもシャットダウンは認められなかった。また、充電済みの電池を外部短絡させた場合、電池表面温度は最高 200℃ となり、電池内部からの発煙が認められた。

【0174】

・セパレータの物性の規定

さらに、実施例 1～実施例 7 の電池で使用したセパレータについて、破断強度と破断伸度との関係を図 17 に示す。図 17 及び上述した電池特性評価結果から、特に良好な電池特性が得られた実施例 1～実施例 5 の電池で用いられたセパレータは、何れも、破断強度が 1650 kg/cm^2 未満であり、且つ、破断伸度が 135% 以上である範囲の機械的強度を有しているものであることがわかった。

【0 1 7 5】

なお、上記の範囲の機械的強度を有するセパレータは、何れも、図 6 に示したようなフィブリル構造を有していることが確認されている。また、実施例 6 で使用したセパレータの微細構造を 5 0 0 0 0 倍の倍率で撮影した電子顕微鏡写真を図 1 8 に示す。図 6 と図 1 8 とを比較することにより、セパレータの機械的強度はその微細構造に関係し、上記の範囲の機械的強度を満足するには、セパレータの微細構造をフィブリル構造とすることが必要であることがわかる。

【0 1 7 6】

以上の結果より、厚さが $5 \mu\text{m}$ 以上、 $15 \mu\text{m}$ 以下の範囲であり、且つ、空孔率が 25% 以上、60% 以下の範囲であり、さらに、 100°C 以上、 160°C 以下の範囲の電池温度においてシャットダウン効果を示すポリオレフィン製多孔質膜をセパレータとして用いることで、電池の高エネルギー密度化と安全性との両立を図ることができることがわかった。

【0 1 7 7】

また、厚さが $5 \mu\text{m}$ 以上、 $15 \mu\text{m}$ 以下の範囲であり、且つ、空孔率が 25% 以上、60% 以下の範囲であり、さらに、破断強度が 1650 kg/cm^2 未満であり、且つ、破断伸度が 135% 以上である範囲の機械的強度を有するポリオレフィン製多孔質膜をセパレータとして用いることで、電池の高エネルギー密度化と安全性との両立を図ることができることがわかった。

【0 1 7 8】

・ 第 2 の実験

以下に示す実施例 8 ～実施例 9 及び比較例 2 では、第 2 の実施の形態に係るセパレータを用いて電池を作製し、その特性を評価している。

【0 1 7 9】

〈実施例 8〉

正極を作製するには、まず正極活物質として LiCoO_2 を 95 重量%と、導電材として黒鉛を 2 重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 3 重量%とを混合して正極合剤とした。さらに N-メチルピロリドンに正極合剤に対して 0.6 倍の量を加えてスラリー状にした。

【0 1 8 0】

次に、得られたスラリーを正極集電体となるアルミ箔の片面にドクターブレード法により均一に塗布し、高温で乾燥させてN-メチルピロリドン飛ばして正極活物質層を形成した。最後にロールプレス機を用いて適当な圧力をかけてプレスし、300 mm×50 mmの大きさに切断して正極を作製した。この正極に棒状アルミニウムをスポット溶接して正極端子とした。

【0 1 8 1】

負極を作製するには、まず負極活物質としてグラファイトを91重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを9重量%とを混合して負極合剤とした。さらにN-メチルピロリドンを負極合剤に対して1.1倍の量を加えてスラリー状にした。

【0 1 8 2】

次に、得られたスラリーを負極集電体となる銅箔の片面にドクターブレード法により均一に塗布し、高温で乾燥させてN-メチルピロリドン飛ばして負極活物質層を形成した。最後にロールプレス機を用いて適当な圧力をかけてプレスし、370 mm×52 mmに切断して負極を作製した。この負極に棒状銅をスポット溶接して負極端子とした。

【0 1 8 3】

一方、ポリフッ化ビニリデンを6.7重量%と、エチレンカーボネートを9.2重量%と、プロピレンカーボネートを11.6重量%と、 γ -ブチロラク톤を2.3重量%と、ジメチルカーボネートを6.67重量%と、 LiPF_6 を3.5重量%とを混合して高分子電解質溶液を調製した。ジメチルカーボネートはポリフッ化ビニリデンを溶かすための溶剤として用いられる。

【0 1 8 4】

得られた高分子電解質溶液を液状のまま正極及び負極上にドクターブレード法を用いて塗布し、35℃の恒温槽で3分間乾燥させ、薄膜状に成形した。その際、ジメチルカーボネートは高分子電解質中に残っていない。正極上及び負極上の高分子電解質厚みは10 μm になるように塗布した。

【0 1 8 5】

セパレータは、ポリエチレンとポリプロピレンとの複合体からなる、厚さ 1 0 μ m のセパレータを用いた。複合体中のポリエチレンとポリプロピレンとの比は 1 対 1 である。なお、この複合体セパレータは、以下のようにして作製した。

【0 1 8 6】

まず、重量平均分子量 M_w が 2.5×10^6 の超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) を 2 0 重量% と、重量平均分子量 M_w が 3.5×10^5 の高密度ポリエチレン (HDPE) を 3 0 重量% と、重量平均分子量 M_w が 5.1×10^5 のポリプロピレンが 5 0 重量% とからなるポリオレフィン混合物の 1 0 0 重量部に、酸化防止剤を 0.375 重量部を加えてポリオレフィン組成物とした。

【0 1 8 7】

次に、このポリオレフィン組成物の 3 0 重量部を二軸押出機 (58 mm ϕ 、 $L/D=42$ 、強混練タイプ) に投入した。また、この二軸押出機のサイドフィーダーから流動パラフィン 7 0 重量部を供給し、200 rpm で溶融混練して、押出機中にてポリオレフィン溶液を調製した。

【0 1 8 8】

続いて、この押出機の先端に設置された T ダイから 190℃ で押し出し、冷却ロールで巻き取りながらゲル状シートを成形した。続いてこのゲル状シートを、115℃ で 5 \times 5 に同時二軸延伸を行い、延伸膜を得た。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥及び熱処理を行うことにより、ポリエチレンとポリプロピレンとの複合体からなる微多孔性セパレータを得た。

【0 1 8 9】

そして、上述のようにして作製された、ゲル電解質層が形成された帯状の正極と、ゲル電解質層が形成された帯状の負極とをセパレータを介して積層して積層体とし、さらにこの積層体をその長手方向に巻回することにより 36 mm \times 52 mm \times 5 mm の電極巻回体を得た。

【0 1 9 0】

次に、この電極巻回体を、100 μ m 厚の防湿性多層フィルムからなる外装フ

ィルムで挟み、外装フィルムの外周縁部を減圧下で熱融着することによって封口し、電極巻回体を外装フィルム中に密閉した。なお、このとき、正極端子と負極端子とを外装フィルムの封口部に挟み込んだ。

【0 1 9 1】

〈実施例 9〉

セパレータとして、厚さ 5 μ m のポリエチレンセパレータと、厚さ 5 μ m のポリプロピレンセパレータとが張り合わされてなるものを用いたこと以外は、実施例 8 と同様にして電池を作製した。

【0 1 9 2】

〈比較例 2〉

セパレータとして、厚さ 1 0 μ m のポリエチレンセパレータを用いたこと以外は、実施例 8 と同様にして電池を作製した。

【0 1 9 3】

以上のようにして作製した電池を数サイクル充放電し、放電状態で恒温槽に入れ、1 k H z の抵抗測定を行いながら、5℃／分の昇温速度でそれぞれ 1 4 0℃、1 4 5℃、1 5 0℃、1 5 5℃、1 6 0℃、1 6 5℃、1 7 0℃まで昇温し、その温度で 3 0 分間保持した。所定温度保持中に抵抗が落ちなかった場合はショートしていないとし、抵抗が落ちた場合にはショートしていると判断した。

【0 1 9 4】

結果を表 4 に示す。

【0 1 9 5】

【表 4】

	実施例 8	実施例 9	比較例 2
1 4 0℃	○	○	○
1 4 5℃	○	○	○
1 5 0℃	○	○	×
1 5 5℃	○	○	×
1 6 0℃	○	○	×
1 6 5℃	○	○	×
1 7 0℃	×	×	×

【0 1 9 6】

セパレータとしてポリエチレンーポリプロピレン複合体からなるセパレータや、ポリエチレンセパレータとポリプロピレンセパレータとの張り合わせセパレータを用いた実施例 8 及び実施例 9 の電池では、ポリエチレン単独セパレータを用いた比較例 2 の電池に比べて、メルトダウン温度が約 1 5℃上昇していることがわかる。そして、メルトダウン温度の高いセパレータを用いた電池は、メルトダウンによる内部短絡開始温度が上昇するため、電池温度が上昇した際にも、ポリエチレンセパレータより内部短絡しにくくなり、内部短絡による電池の発熱を抑えることができることが確認された。

【0 1 9 7】

また、作製された新しい電池を数サイクル充放電した。その後、4. 4 V 過充電状態で高温槽に入れ、1 k H z の抵抗測定を行いながら、5℃／分の昇温速度でそれぞれ 1 3 5℃、1 4 0℃、1 4 5℃、1 5 0℃、1 5 5℃まで昇温し、その温度で 3 0 分間保持した。所定温度保持中に抵抗が落ちなかった場合はショートしていないとし、抵抗が落ちた場合にはショートしていると判断した。なお、この場合には、電圧が 4. 4 V と以上状態下にあるため、ショートにより発熱が生じることがある。そのため、抵抗が下がったことが確認された時点で測定を終了した。

【0 1 9 8】

結果を表 5 に示す。

【0 1 9 9】

【表 5】

	実施例 8	実施例 9	比較例 2
1 3 5℃	○	○	○
1 4 0℃	○	○	×
1 4 5℃	○	○	×
1 5 0℃	×	○	×
1 5 5℃	×	×	×

【0 2 0 0】

4. 4 V の過充電下という異常状況下においても、セパレータとしてポリエチレン-ポリプロピレン複合体からなるセパレータや、ポリエチレンセパレータとポリプロピレンセパレータとの張り合わせセパレータを用いた実施例 8 及び実施例 9 の電池では、ポリエチレン単独セパレータを用いた比較例 2 の電池に比べて、メルトダウン温度が約 1 5℃ 上昇していることがわかる。そして、メルトダウン温度の高いセパレータを用いた電池は、メルトダウンによる内部短絡開始温度が上昇するため、電池温度が上昇した際にも、ポリエチレンセパレータより内部短絡しにくくなり、内部短絡による電池の発熱を抑えることができることが確認された。

【0 2 0 1】

【発明の効果】

本発明では、機械的特性及び熱的性質を規定したポリオレフィン性多孔質膜セパレータ、ポリエチレンとポリプロピレンとの複合体からなるセパレータ、又はポリエチレンからなる第 1 のセパレータと、ポリプロピレンからなる第 2 のセパレータとが張り合わされてなるセパレータを用いることで、従来困難とされていた、電池の高エネルギー密度化と安全性との両立を図ることが可能となり、電池特性及び安全性に優れた高性能の固体電解質電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の固体電解質電池の一構成例を示す斜視図である。

【図 2】

図 1 中、X-Y 線における断面図である。

【図 3】

正極及び負極が電極巻回体とされた状態を示す斜視図である。

【図 4】

正極の一構成例を示す斜視図である。

【図 5】

負極の一構成例を示す斜視図である。

【図 6】

本発明に係るセパレータのフィブリル構造を示した写真である。

【図 7】

本発明の固体電解質電池の一構成例を示す斜視図である。

【図 8】

図 7 中、X-Y 線における断面図である。

【図 9】

正極及び負極が電極巻回体とされた状態を示す斜視図である。

【図 10】

正極の一構成例を示す斜視図である。

【図 11】

負極の一構成例を示す斜視図である。

【図 12】

本発明に係るセパレータの一構成例を示す断面図である。

【図 13】

セパレータの幅と電極の幅との関係を示した模式図である。

【図 14】

外装フィルムの一構成例を示す断面図である。

【図 1 5】

実施例 1 の電池について、電池温度と電池内部インピーダンスとの関係を示した図である。

【図 1 6】

実施例 6 の電池について、電池温度と電池内部インピーダンスとの関係を示した図である。

【図 1 7】

実施例 1 ～実施例 7 の電池で使用したセパレータについて、破断強度と破断伸度との関係を示した図である。

【図 1 8】

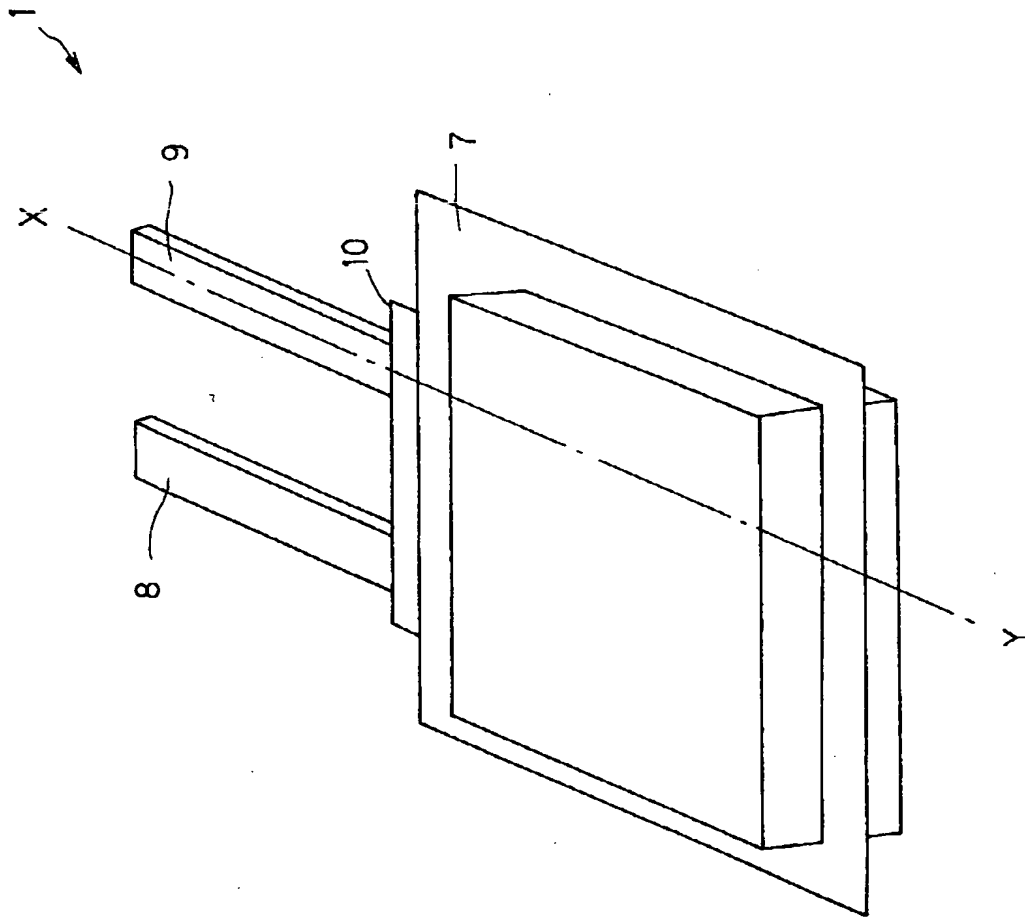
実施例 6 の電池で使用したセパレータのフィブリル構造を示した写真である。

【符号の説明】

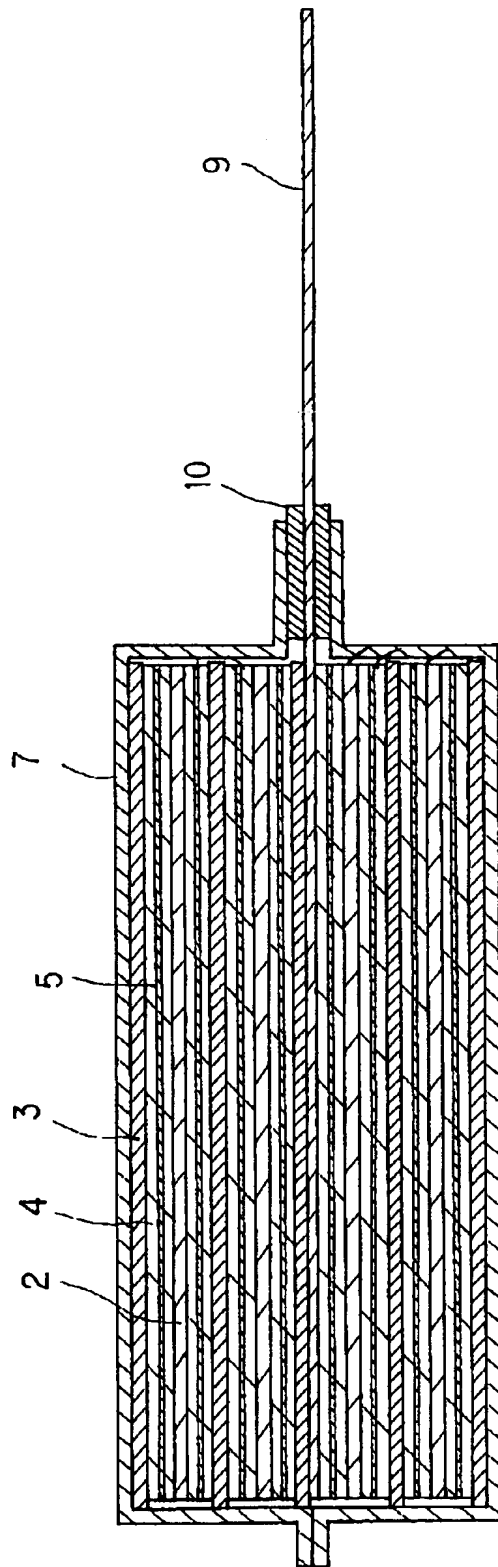
1, 20 ゲル電解質電池、 2, 21 正極、 3, 22 負極、 4, 23
ゲル電解質層、 5, 24 セパレータ、 6, 25 電極巻回体、 7,
26 外装フィルム、 8, 27 正極端子、 9, 28 負極端子、 10,
29 樹脂フィルム

【書類名】 図面

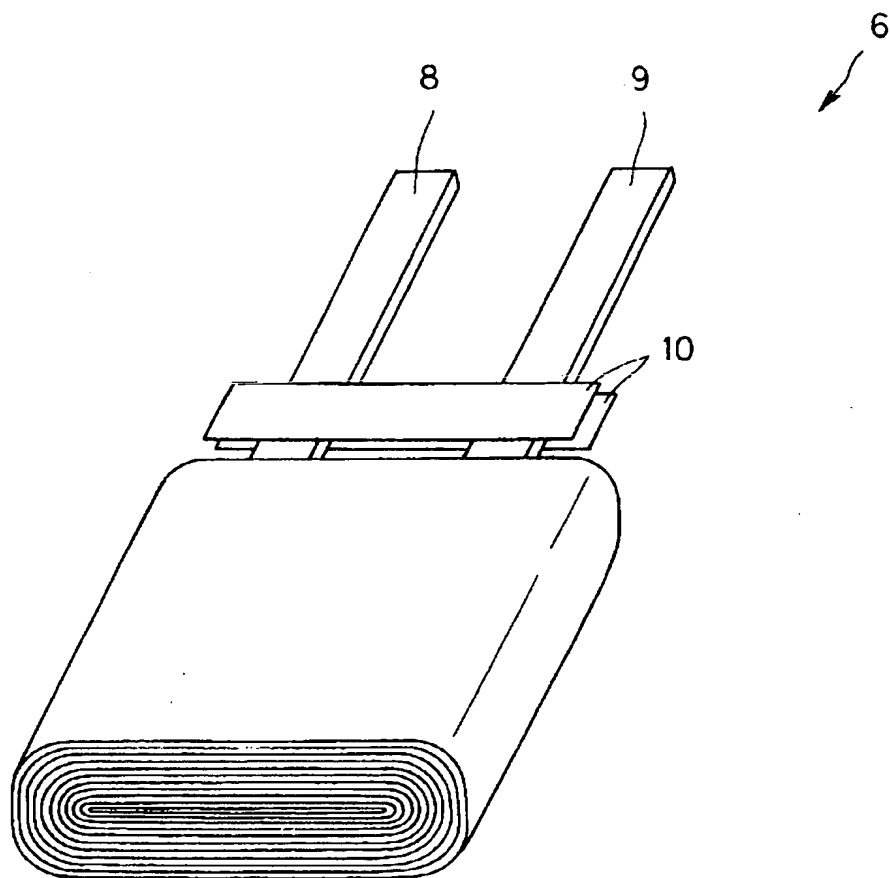
【図 1】



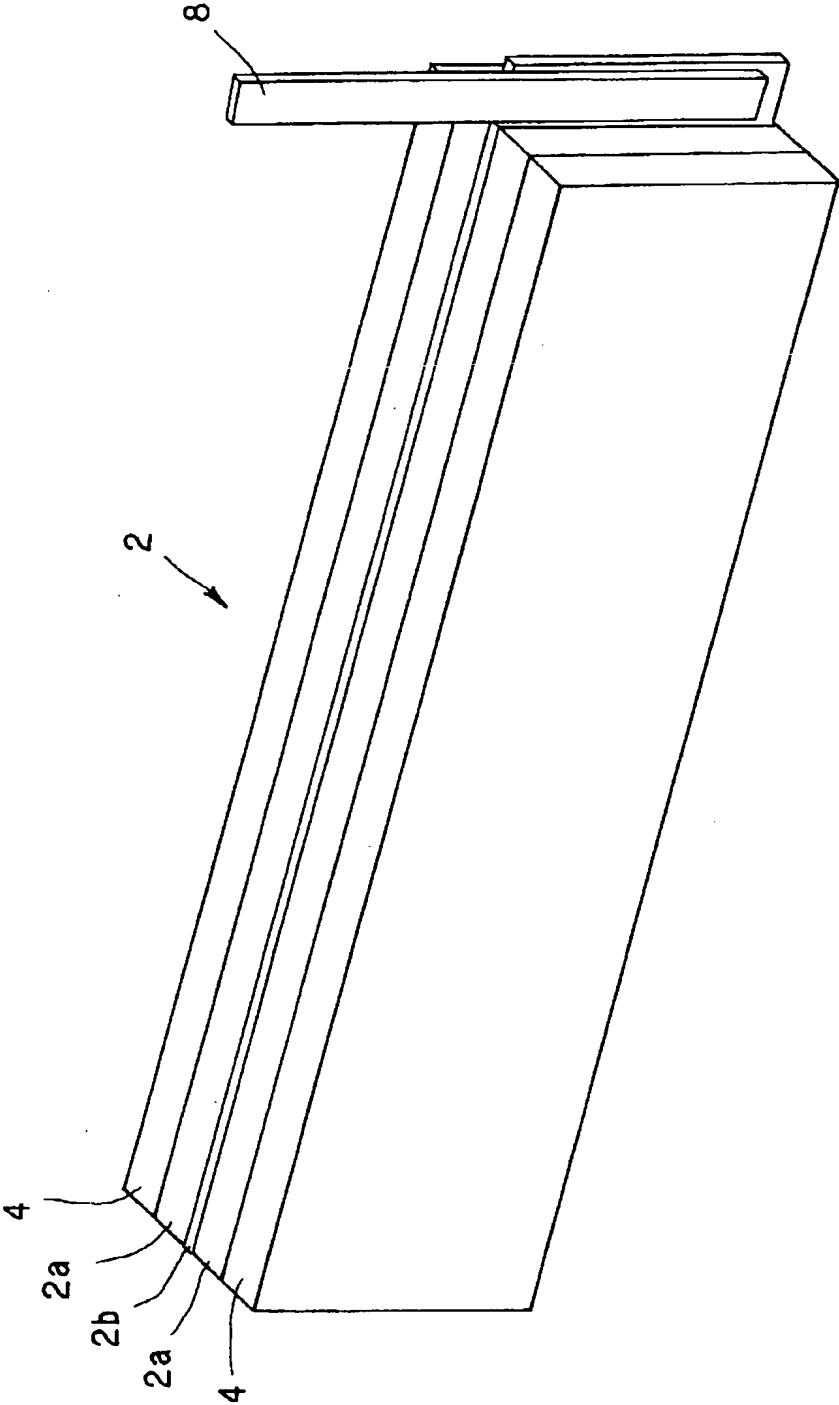
【図 2】



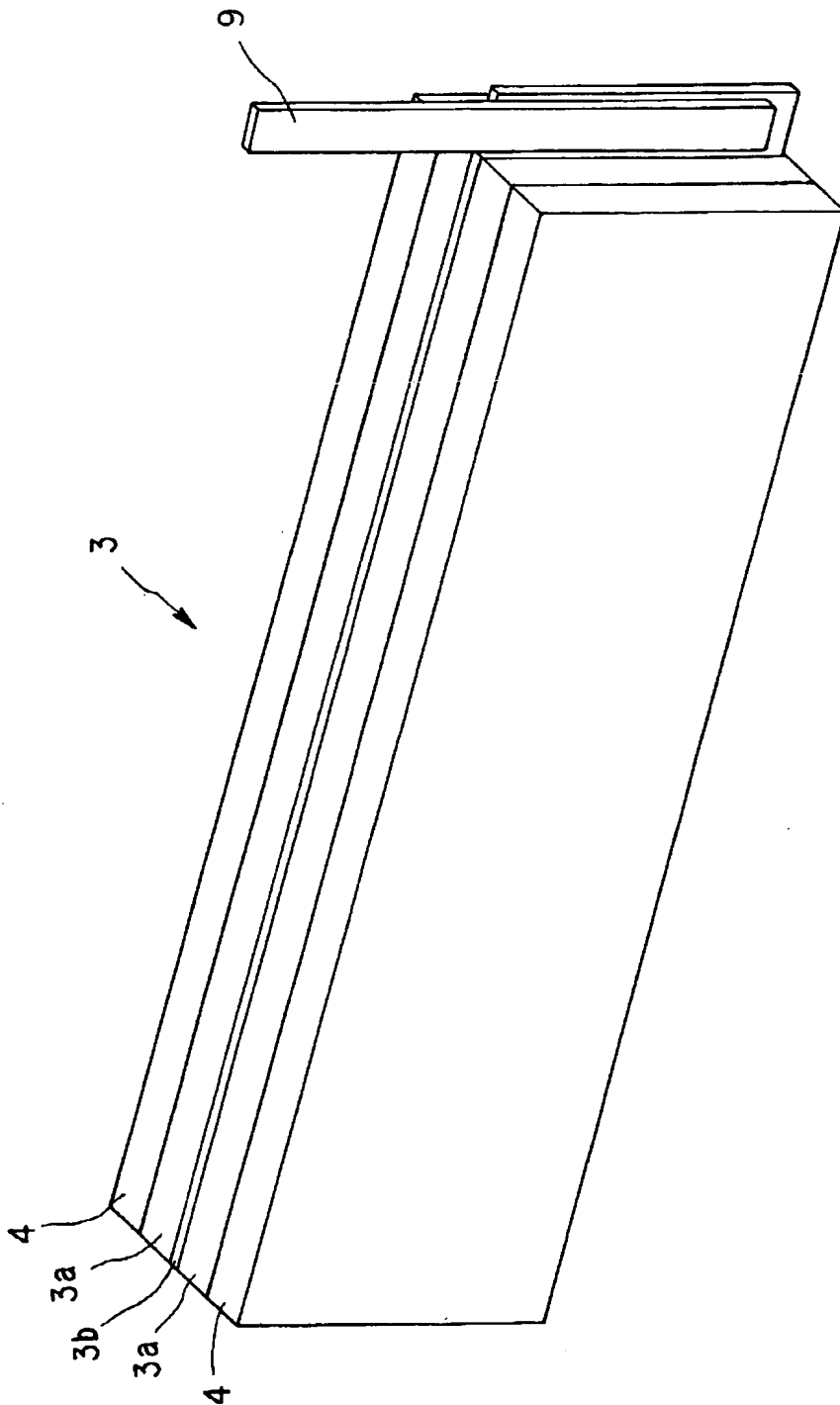
【図 3】



【図 4】



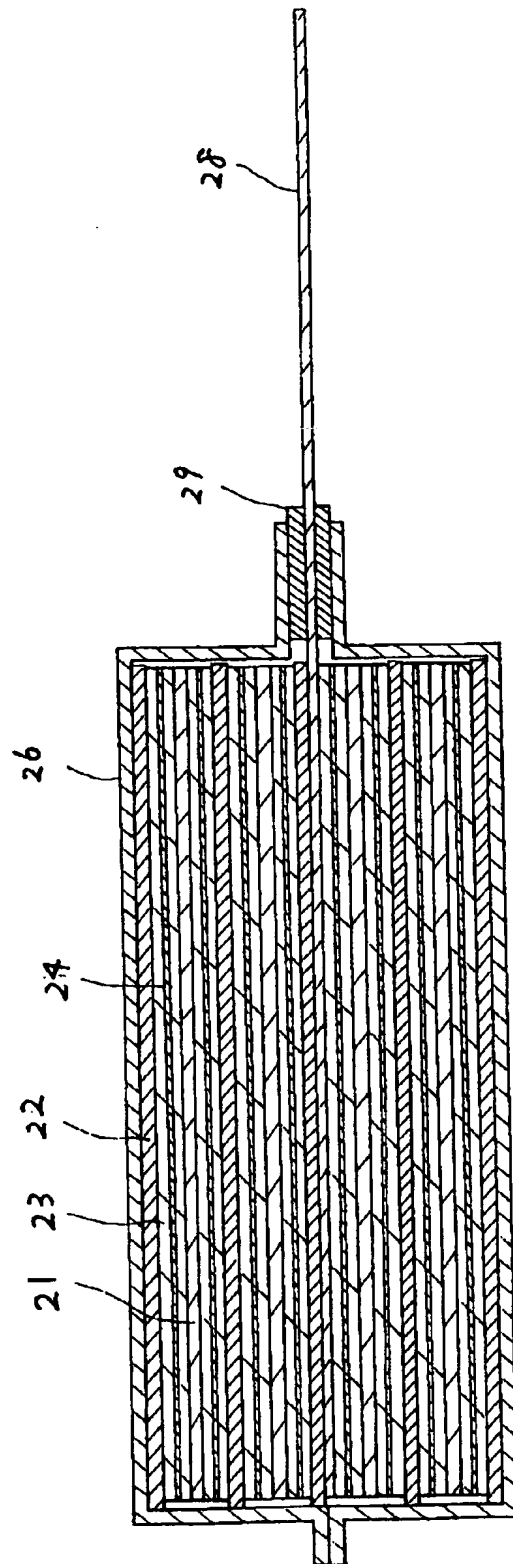
【図 5】



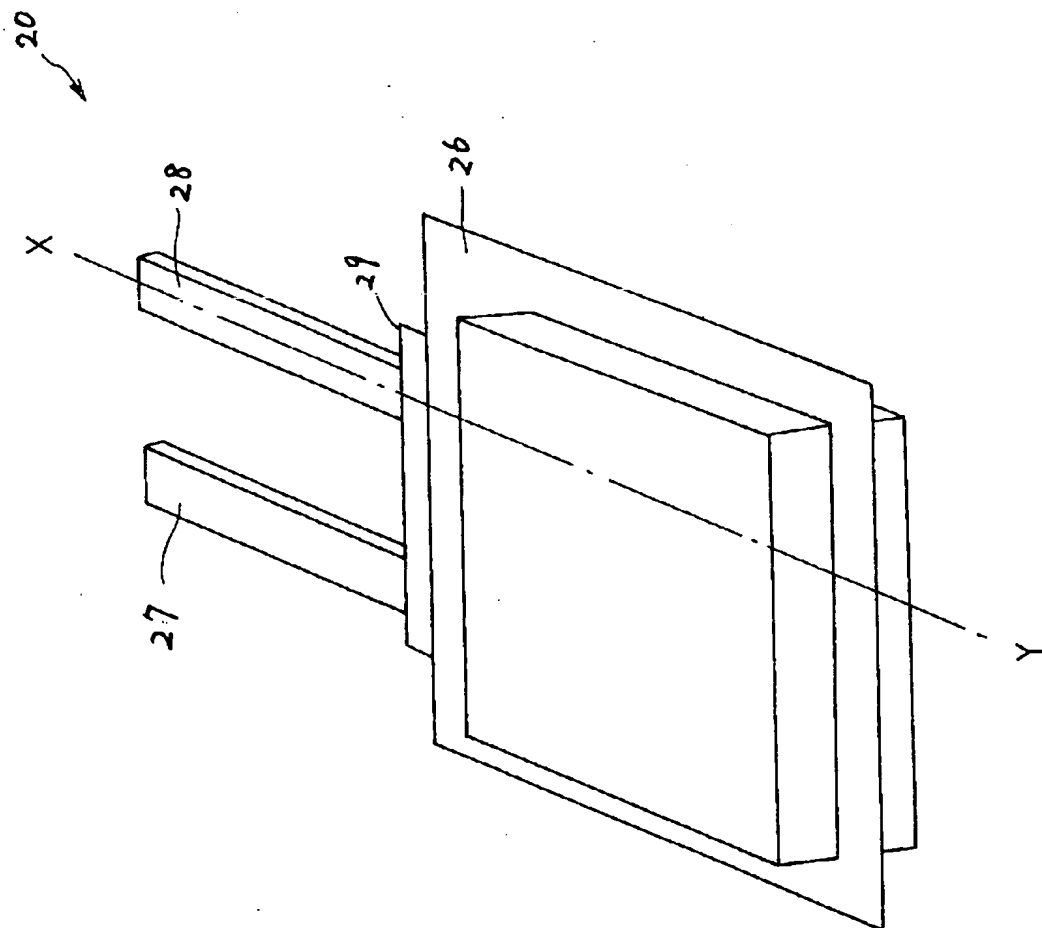
【図 6】



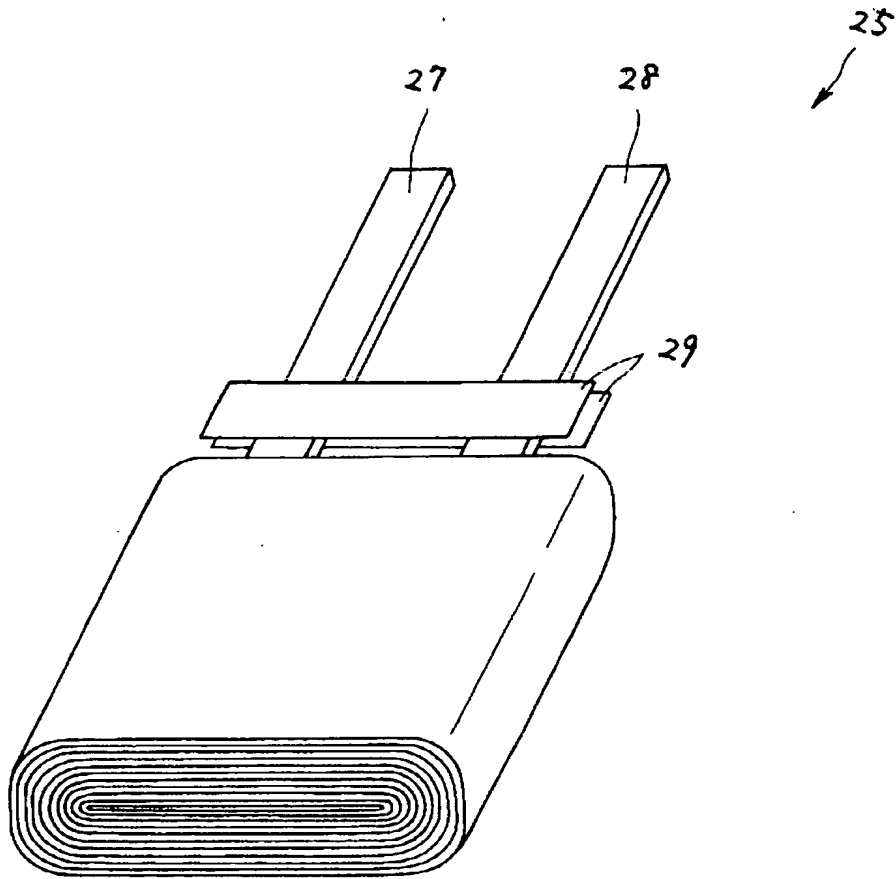
【図 7】



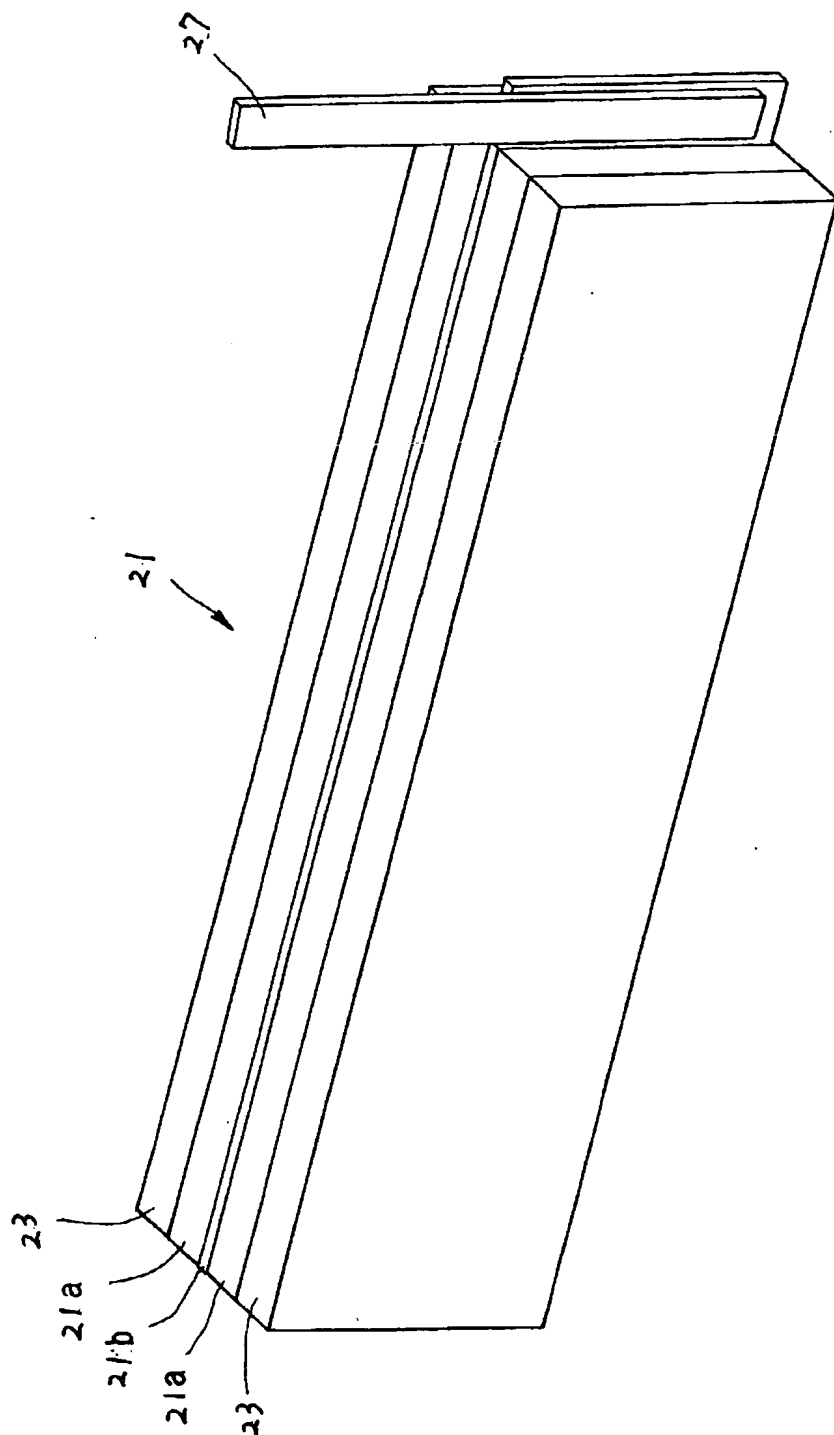
【図 8】



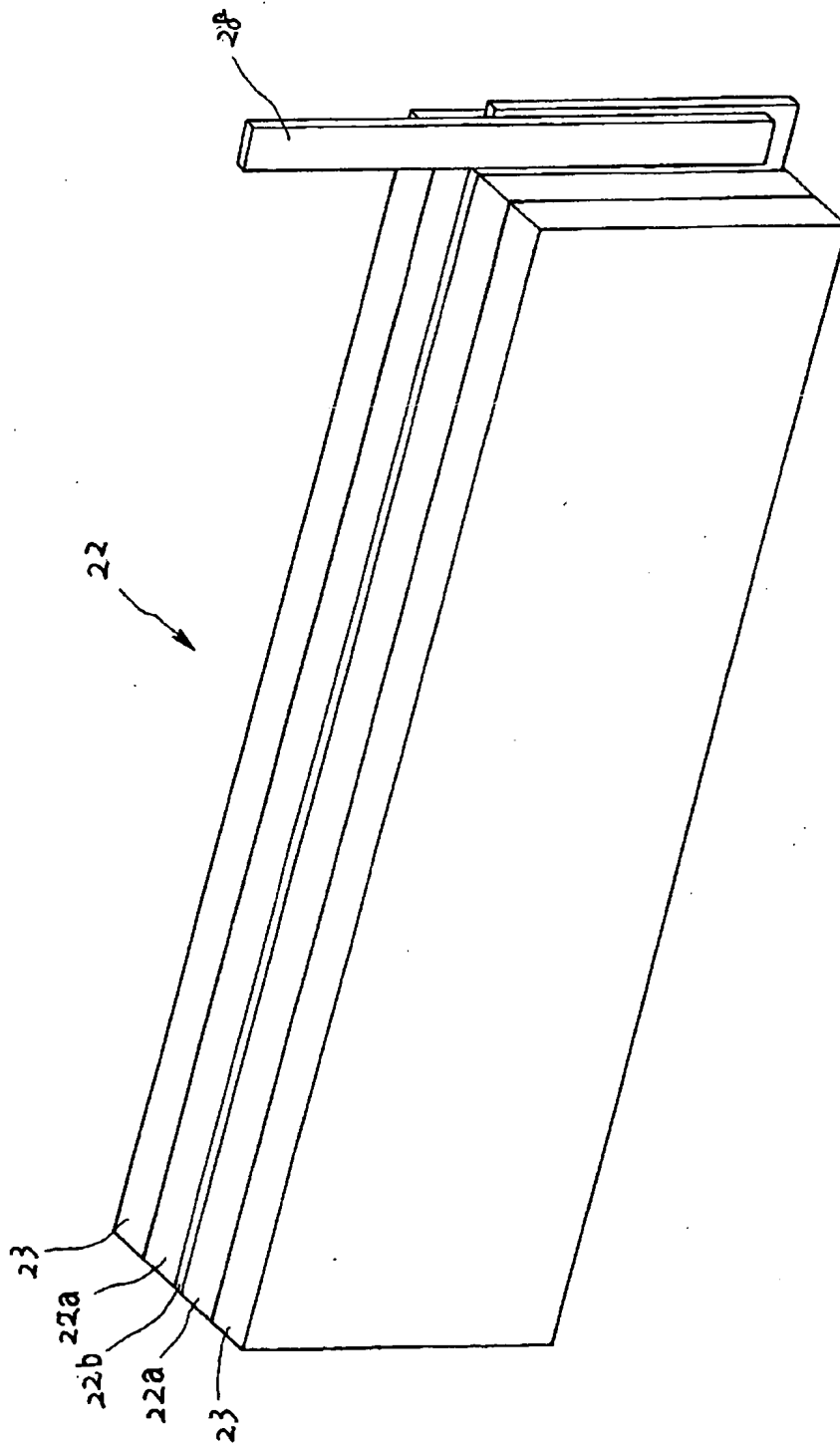
【図 9】



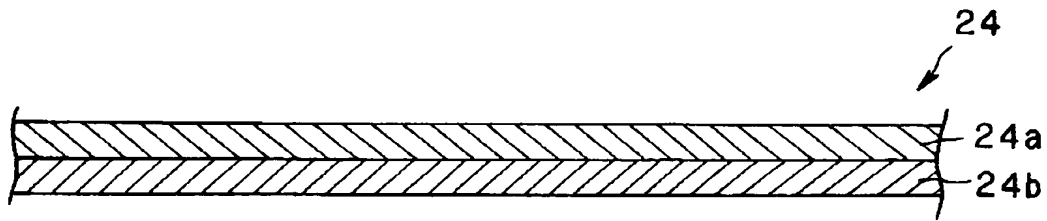
【図 1 0】



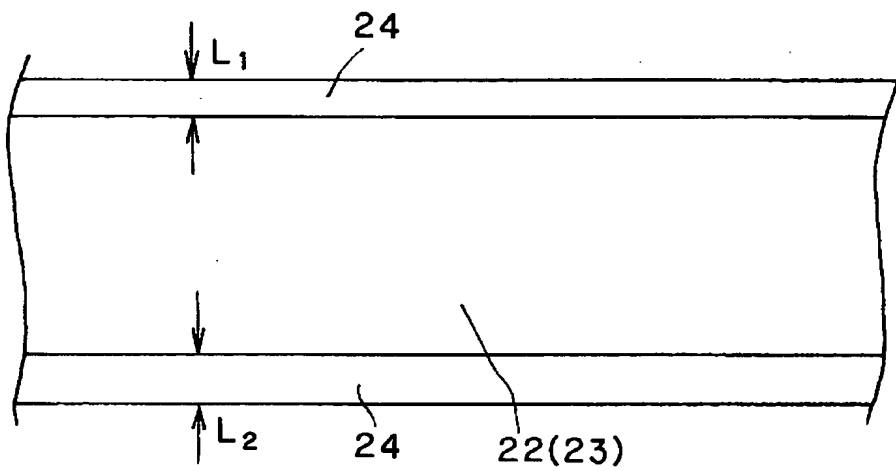
【図 1 1】



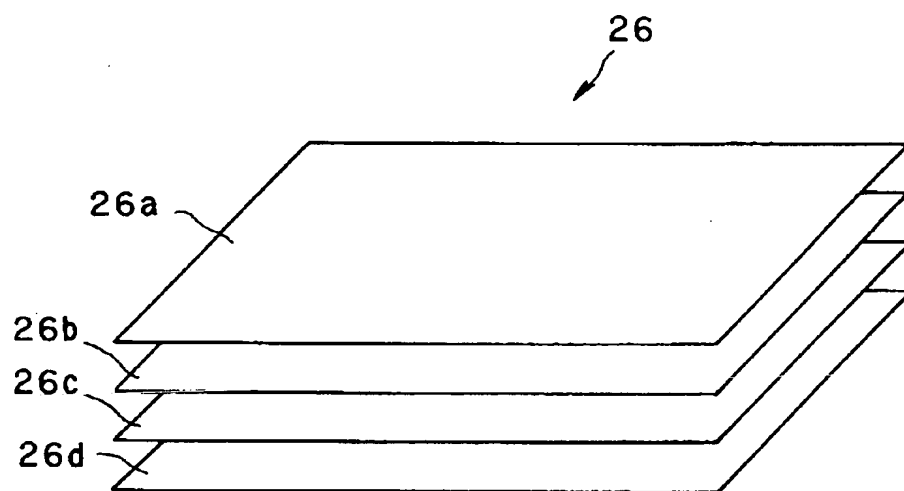
【図 1 2】



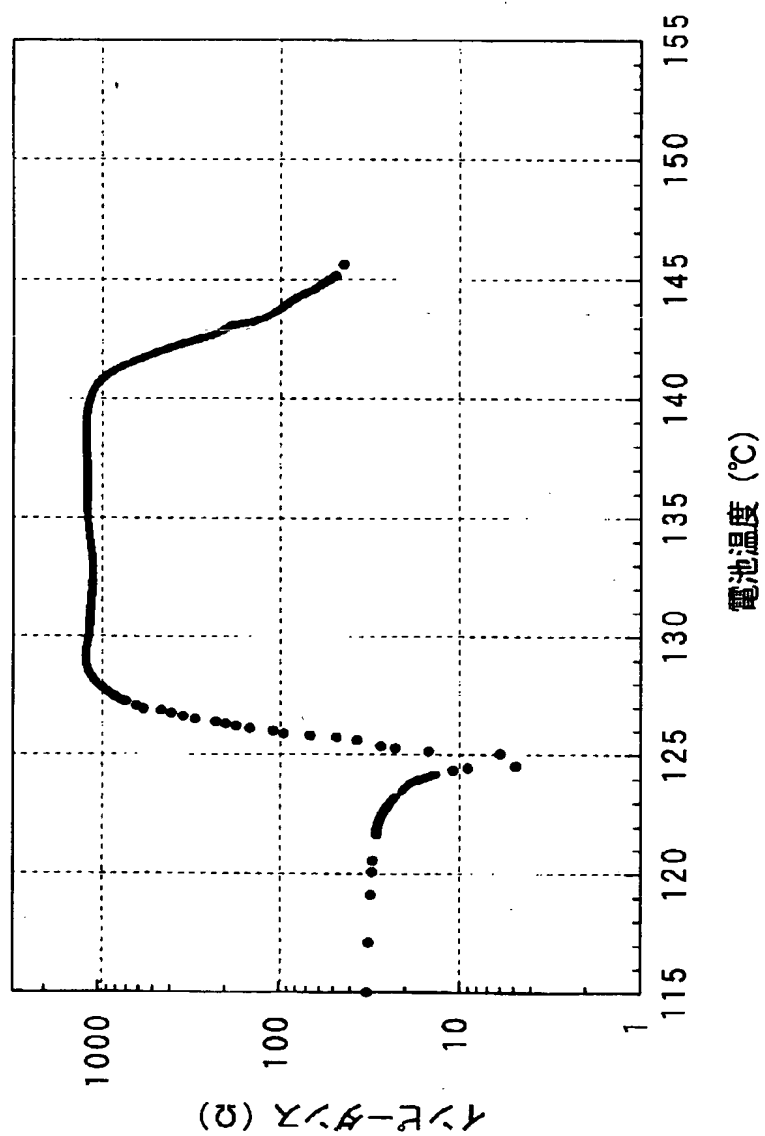
【図 1 3】



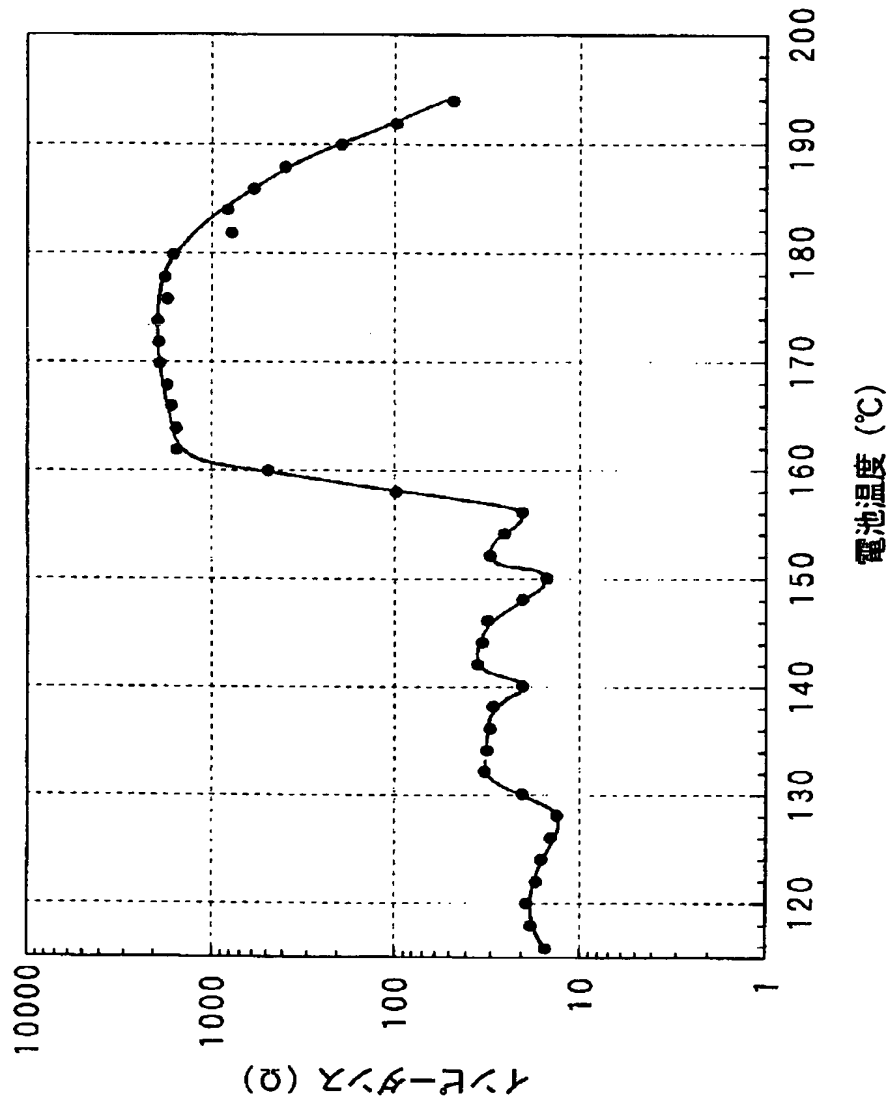
【図 1 4】



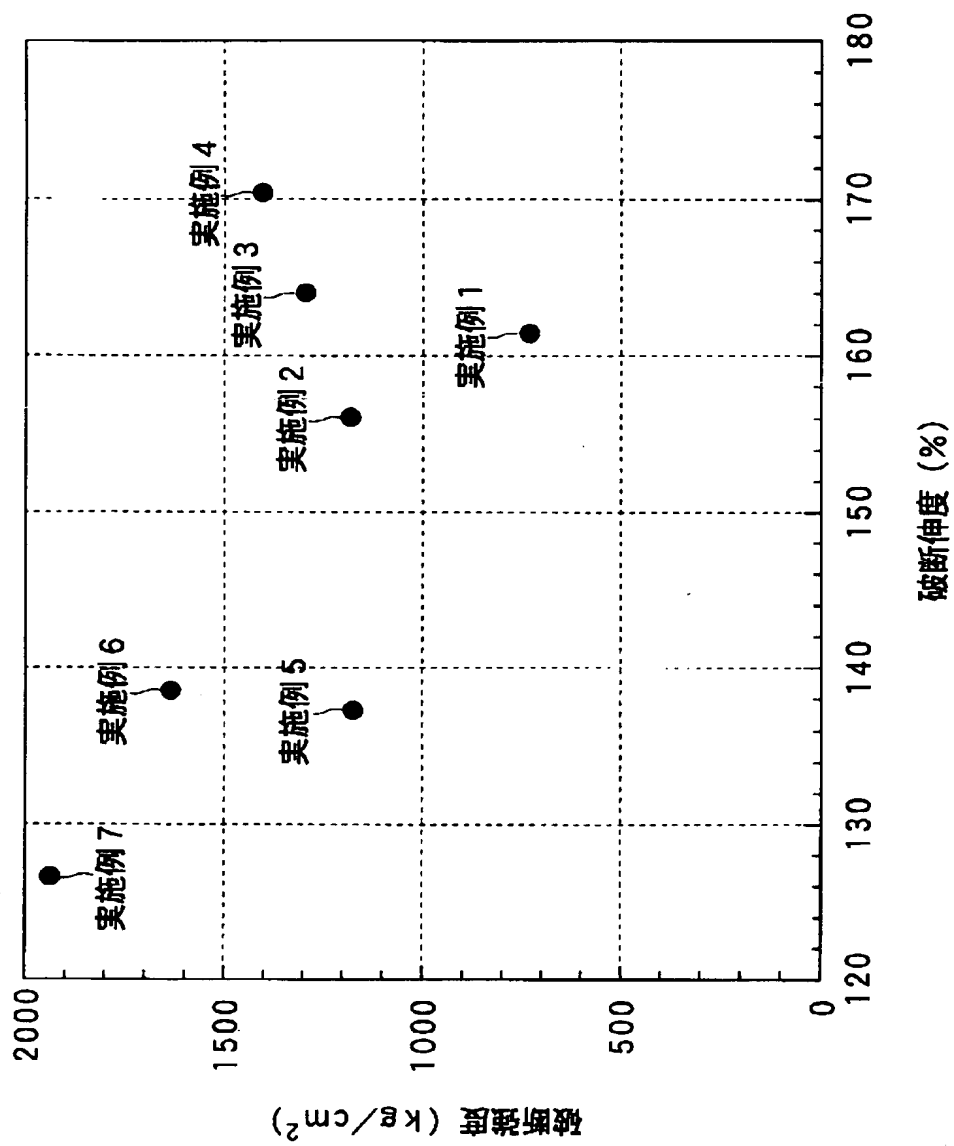
【図 15】



【図 1 6】



【図 1 7】



【図 1 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エネルギー密度及び安全性を大幅に改善する。

【解決手段】 正極と、正極と対向して配された負極と、正極と負極との間に配されたセパレータと、正極とセパレータとの間及びセパレータと負極との間に介在された固体電解質とを備える。そして、セパレータはポリオレフィン製多孔質膜からなり、当該ポリオレフィン製多孔質膜は、厚さが $5\ \mu\text{m}$ 以上、 $15\ \mu\text{m}$ 以下の範囲であり、且つ、空孔率が 25% 以上、 60% 以下の範囲であるとともに、 100°C 以上、 160°C 以下の範囲の電池温度において、電池内部インピーダンスが、室温時よりも大きくなる。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	平成 11 年 特許願 第 365064 号
受付番号	59901255135
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 12 年 1 月 6 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002185
【住所又は居所】	東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号
【氏名又は名称】	ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】	100067736
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門 2-6-4 第 11 森ビル 小池国際特許事務所
【氏名又は名称】	小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】	100086335
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門 2 丁目 6 番 4 号 第 11 森ビル 小池国際特許事務所
【氏名又は名称】	田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】	100096677
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門二丁目 6 番 4 号 第 11 森ビル 小池国際特許事務所
【氏名又は名称】	伊賀 誠司

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏 名	ソニー株式会社